

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ZNC12
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION
DEL FENILGLICIDILETER
CON EL SISTEMA AIP/ZnCl₂**

Memoria presentada por
Joan Carles Ronda i Bargalló
para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas

Tarragona, Febrero de 1993

Virginia CADIZ DELEITO, Catedrática de Universidad y Angels SERRA i ALBET, Profesora Titular de Universidad, del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Químicas de Tarragona, Universidad Rovira i Virgili

CERTIFICAN:

Que el trabajo " ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ZnCl₂" que presenta Joan Carles Ronda i Bargalló para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios de este Departamento y que todos los resultados obtenidos son fruto de las experiencias realizadas por el mencionado doctorando.

Tarragona, Febrero de 1993

Virginia Cádiz

Angels Serra

INDICE

1	Antecedentes y objetivos	3
2	Resultados y discusión: Homopolimerización del FGE	
	a) Estudio de las variables de reacción	19
	b) Caracterización por RMN	73
	Anexo I: Compuestos modelo	159
	Anexo II: Cuantificación por RMN	185
	c) Caracterización por otras técnicas	209
	d) Consideraciones sobre el mecanismo de polimerización	233
3	Resultados y discusión: Copolimerización del FGE	271
4	Parte experimental	
	a) Síntesis y polimerización	307
	b) Técnicas de caracterización	343
5	Conclusiones	355
6	Bibliografía	361

1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

La polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos¹⁻⁷ históricamente es uno de los ejemplos más antiguos de la obtención de macromoléculas. Así, ya en 1863 Wurtz⁸ sintetizó distintos oligómeros a partir del óxido de etileno, fenómeno que posteriormente fue investigado sistemáticamente por Staundinger⁹ en 1929 y que contribuyó notablemente al establecimiento de las bases de la química moderna de los polímeros. En 1933 el mismo autor describe la preparación del que sería el primer poliéter de alto peso molecular¹⁰. A partir de esta fecha, la polimerización de otros compuestos oxiránicos de mayor complejidad, como el óxido de propileno o el tetrahidrofurano, se desarrolló rápidamente estimulada por las nuevas propiedades y aplicaciones de los polímeros resultantes.

Las propiedades de estos polímeros se deben en parte a las características especiales que les confiere la presencia del enlace éter en la cadena polimérica^{11a,12}.

La unión éter posee una baja polaridad y una débil interacción de Van der Waals. Estas características hacen que, en algunas de sus propiedades, se asemeje bastante a la unión carbono-carbono en los hidrocarburos. El enlace carbono-oxígeno, sin embargo, posee una menor barrera de rotación que el enlace carbono-carbono, lo cual, sumado al menor volumen excluido del oxígeno respecto al grupo metileno, aumenta el número de conformaciones posibles. Estos factores repercuten en un incremento de la flexibilidad y en una reducción de la barrera energética de plegamiento-estiramiento de las cadenas.

La unión carbono-oxígeno, posee además una energía de enlace similar a la de la unión carbono-carbono y una inercia química muy superior a la de las uniones

Antecedentes y objetivos

éster, cetol o amida, lo que confiere a los poliéteres unas buenas propiedades de estabilidad y resistencia a los agentes químicos.

Estas notables características hicieron que, paralelamente al desarrollo de la industria petroquímica, que permitía la producción de monómeros oxiránicos en grandes cantidades, se produjera un considerable auge de la química de los poliéteres. Así durante los años 50 se empezó a comercializar en gran escala toda una gama de poliéteres de bajo y medio peso molecular que encontraron aplicaciones en diversos campos de trabajo.

El desarrollo de los poliéteres lineales de elevado peso molecular, se inició con los trabajos de Pruitt y Bagget¹³ en 1955 y los de Price y Osgan¹⁴ en 1956, que describieron un nuevo sistema catalítico consistente en el producto de la reacción entre el cloruro de hierro (III) y el óxido de propileno. Posteriormente se pudo averiguar que la eficacia de este sistema se debía a la formación de alcóxidos de hierro como especies activas¹⁵.

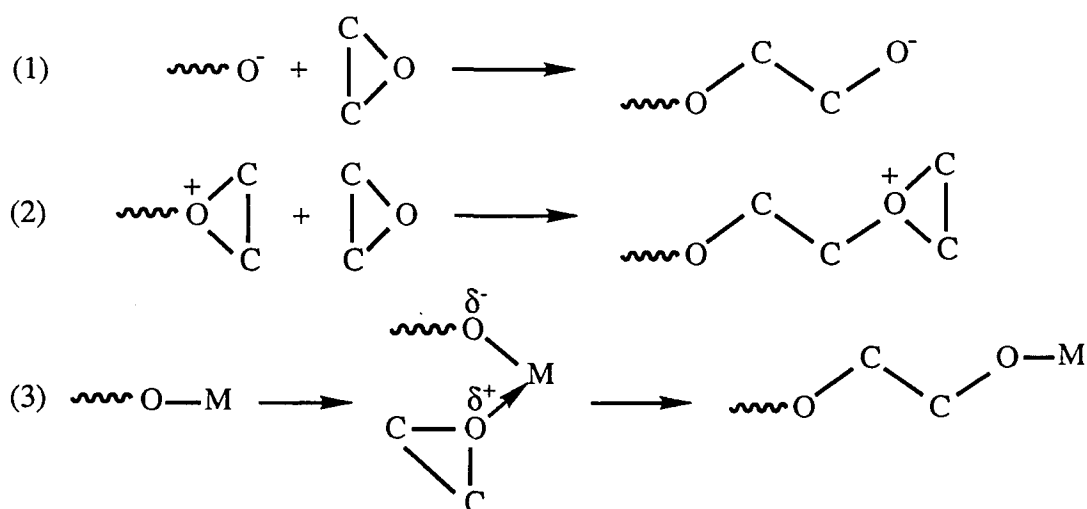
Pocos años más tarde Price y Osgan¹⁶ descubrieron que existía una gran variedad de alcóxidos y de combinaciones de alcóxidos con otros productos, que permitían la formación de polímeros de alto peso molecular. Paralelamente, Furukawa¹⁷, Vandenberg¹⁸ y Colclough¹⁹ describieron diversos tipos de iniciadores basados en productos de la hidrólisis parcial de alquilos de aluminio y de cinc, que eran igualmente efectivos en la preparación de dicho tipo de poliéteres.

Estos estudios establecieron las primeras bases de la polimerización estereoregular y del mecanismo iónico coordinativo, desarrollándose, a partir de entonces y hasta nuestros días, una gran cantidad de iniciadores que permiten polimerizar prácticamente cualquier compuesto oxiránico controlando la estructura y propiedades de los productos finales.

De entre todos los éteres cíclicos, los anillos de tres miembros (epóxidos) son los que han sido investigados con mayor profundidad. La gran reactividad que muestran estos compuestos frente a las reacciones de apertura del anillo, es debida a la estructura electrónica originada por la tensión del anillo oxiránico^{11a,12}.

Esta mayor reactividad hace que, exceptuando algunos casos, los epóxidos sean los únicos éteres cíclicos capaces de polimerizar por cualquiera de los mecanismos conocidos, lo cual no sucede generalmente con los homólogos superiores que, salvo excepciones, sólo polimerizan con iniciadores catiónicos^{6b}.

Los numerosos estudios realizados acerca de la formación de los poliéteres, han permitido diferenciar tres posibles mecanismos de carácter iónico: el aniónico (1), el catiónico (2) y el coordinativo ó aniónico coordinado (3) que se representan a continuación:



En todos ellos la etapa de apertura del anillo es una sustitución nucleófila donde, para todos los casos en que se ha establecido la estereoquímica de la reacción, se ha comprobado que se produce con inversión del átomo de carbono que soporta el ataque nucleofílico²⁰⁻²².

La polimerización aniónica^{23a} (1) se produce cuando se utilizan como iniciadores compuestos con un fuerte carácter nucleófilo, como son óxidos, hidróxidos, alcóxidos metálicos, compuestos organometálicos y otras bases², siendo los más comunmente utilizados el hidróxido y el t-butóxido potásicos.

Antecedentes y objetivos

En algunos casos, como en el óxido de etileno, se observa que el peso molecular del polímero aumenta proporcionalmente a la cantidad de monómero consumida por el iniciador^{24,25}. Esta polimerización, del tipo "living", da lugar a polímeros de elevado peso molecular (hasta ~ 1.000.000) puesto que la terminación de la cadena no se produce si no se añaden deliberadamente agentes con esta finalidad

Cuando los monómeros poseen sustituyentes laterales, el peso molecular máximo alcanzable, mediante este mecanismo, está limitado por la competencia de reacciones de eliminación y de intercambio de cadena que generan terminaciones insaturadas^{24,26-29}. Estas reacciones de transferencia son las responsables de que la mayoría de polimerizaciones aniónicas conduzcan a polímeros de bajo peso molecular (inferior a 5.000).

Otra característica de este tipo de polimerización, es que cuando existen dos posibles aperturas del anillo oxiránico, el ataque del nucleófilo se produce casi exclusivamente sobre el carbono menos sustituido (apertura β o "normal")³⁰⁻³³, indicando que el mecanismo aniónico posee una elevada regioselectividad, dando lugar a polímeros altamente regulares.

La polimerización catiónica^{23b} (2) es promovida por ácidos de Lewis^{2,6a}, solos o con la participación de algún compuesto prótico como el agua, que actúa como co-catalizador.

La principal reacción del proceso de polimerización, es la formación de un ión oxonio cíclico^{2,6} que exalta la reactividad frente a nucleófilos débiles como el oxígeno oxiránico. Sin embargo, este proceso se ve complicado por la existencia de numerosas reacciones laterales como son la de despolimerización^{34,35} y los ataques intra e intermoleculares originados por la superior basicidad de los oxígenos de la propia cadena^{6,23b}. Estas reacciones son las responsables de que, también en este caso, los pesos moleculares alcanzados sean normalmente bajos (inferiores a 2.000 en muchos casos). Por otra parte, la reacción de ataque intramolecular, "backbiting", es la causante de la formación de un importante porcentaje de estructuras cíclicas características del mecanismo catiónico^{36,23b}.

Contrariamente a lo que sucede en el caso de la polimerización aniónica, en la catiónica se producen indistintamente los dos tipos de apertura del anillo oxiránico (la "normal" y la "anormal")^{32,37} produciéndose polímeros con una estructura muy irregular.

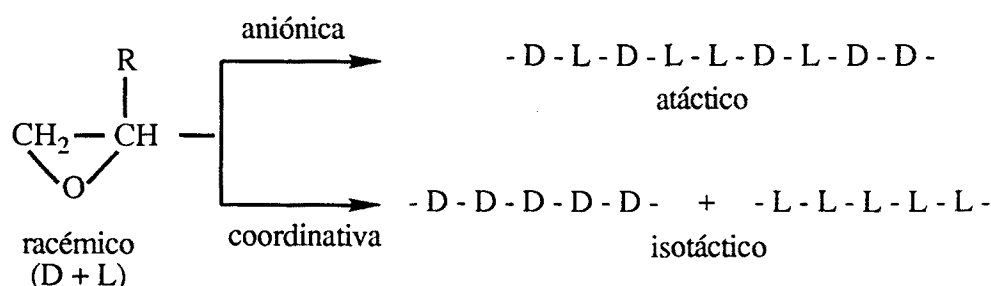
El tercer tipo de polimerización^{11b,23c} (3), considerado por algunos autores como un caso especial dentro de la polimerización aniónica³, reúne características de los dos mecanismos anteriores, puesto que implica un primer paso consistente en la coordinación del oxígeno oxiránico al complejo catalizador a través del átomo metálico de un ácido de Lewis para, posteriormente, recibir el ataque nucleofílico de la especie que genera la propagación, que es esencialmente aniónica y que normalmente la constituye un alcóxido metálico, que también forma parte del complejo iniciador. Esta coordinación previa del monómero posee dos funciones, la activación del anillo oxiránico y el control estereoselectivo de la propagación.

Este tipo de polimerización es producida por una gran cantidad de combinaciones binarias o ternarias de compuestos organometálicos, entre las que cabe destacar por su importancia los sistemas FeCl₃/óxido de propileno^{13,14}, ZnR₂/H₂O(ROH)³⁸⁻⁴⁰, AlR₃/H₂O(acetilacetona)⁴¹⁻⁴³, AIP/ZnCl₂⁴⁴⁻⁴⁶, (RO)₂Al-O-Zn-O-Al(RO)₂⁴⁷⁻⁴⁹, R₂AlCl/porfirina⁵⁰⁻⁵², entre otros muchos. Los polímeros obtenidos con estos iniciadores poseen elevados pesos moleculares (incluso de varios millones para el caso de óxido de etileno) y una estructura regio y estereoregular^{2,4}, lo que los diferencia de los obtenidos con los iniciadores aniónicos y catiónicos.

Desde que Pruitt y Baggett¹³ obtuvieron los primeros poliéteres de elevado peso molecular en 1955 y Ziegler y Natta⁵³, paralelamente, establecieron las bases de la polimerización coordinativa para el caso de las olefinas, se observó que los polímeros obtenidos con estos iniciadores poseían propiedades físicas y químicas marcadamente diferenciadas de las de los preparados por vía aniónica o catiónica. Estas diferencias, como por ejemplo su elevada cristalinidad, se relacionaron con la estereoregularidad del polímero, por lo que aspectos como la configuración y conformación de las cadenas empezaron a despertar un interés creciente⁵⁴.

Antecedentes y objetivos

Los poliéteres obtenidos a través de un mecanismo coordinativo forman largas secuencias en las cuales, el carbono asimétrico de la unidad monomérica repetitiva posee la misma configuración absoluta, constituyendo los denominados polímeros isotácticos^{23c}. Este comportamiento no se observa para el caso de los mecanismos aniónico y catiónico en que, salvo algunas excepciones⁵⁵, los polímeros formados son fundamentalmente atácticos³².



Puesto que el monómero de partida normalmente es una mezcla racémica, la formación de un polímero isotáctico implica la incorporación selectiva de uno de los antípodas ópticos del monómero en la cadena de polímero en crecimiento. Esta estereoselectividad puede ser regida bien por la quiralidad del punto de coordinación en el catalizador ("enantiomorphic catalyst site control"), o bien por la quiralidad del extremo de la cadena en crecimiento ("growing chain control"), siendo la primera de estas dos posibilidades, tal y como establecieron Sheldon⁵⁶ y Tsuruta⁵⁷, la que determina la isotacticidad de los polímeros obtenidos con iniciadores de coordinación^{58,59}. El tipo de regio y estereoselectividad producida por estos iniciadores ha sido establecida por numerosos autores mediante estudios estructurales y de actividad óptica^{32,60,61}.

La formación del complejo iniciador a partir de un monómero racémico, origina el mismo número de centros catalíticos R y S, los cuales se coordinan selectivamente con monómeros R y S para dar un polímero isotáctico, que no posee actividad óptica ya que contiene el mismo número de cadenas R y de cadenas S (polimerización enantiosimétrica)^{6,23c}. Sin embargo, también se han podido

desarrollar iniciadores que incorporan predominantemente uno de los dos enantiómeros (polimerización enantioasimétrica)^{23c}, debido a la quiralidad de los alcóxidos que los forman. El primer ejemplo de este tipo de iniciadores lo constituyó el sistema (ZnEt₂/(+)-borneol)⁶²⁻⁶⁴.

Otra particularidad importante que se ha puesto de manifiesto en este tipo de iniciadores, es el hecho de que la formación del polímero isotáctico viene acompañada siempre de una fracción de polímero amorfo, que es de carácter atáctico¹⁹. Incluso cuando se parte de un monómero enantioméricamente puro se produce una fracción amorfa que contiene unidades con la configuración contraria, lo cual se ha podido relacionar con la presencia de uniones cabeza-cabeza y cola-cola que implican, en el caso de las primeras, el ataque sobre el carbono asimétrico del anillo oxiránico, con la consiguiente inversión de la configuración^{3,65}.

Aunque, con la excepción de unos pocos casos^{66,67}, no se ha podido determinar la estructura exacta de las especies activas en el iniciador, los resultados obtenidos a través del análisis de los productos de degradación de muestras de polímero de distinta tacticidad^{65,68}, permiten concluir que en todos los iniciadores de tipo coordinativo existen puntos catalíticos isotácticos y atácticos.

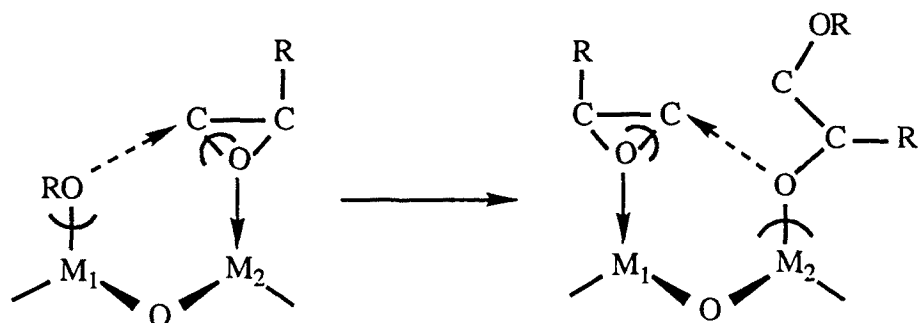
Los puntos isotácticos son altamente regioselectivos, promoviendo la apertura del anillo oxiránico básicamente por el carbono menos sustituido (apertura "normal"). Además, presentan una elevada estereoselectividad frente a cada uno de los monómeros (R o S). Los puntos catalíticos atácticos, por el contrario, no presentan selectividad entre los dos enantiómeros. Su grado de regioselectividad, asimismo, es menor pudiendo dar los dos tipos de apertura del anillo responsables de la presencia de irregularidades de cadena en las fracciones amorfas.

Otros estudios mecanísticos indican que el número de moléculas de polímero es pequeño comparado con el de átomos metálicos empleados en el catalizador, encontrándose que la fracción de éstos que participa en el punto activo del iniciador es asimismo pequeña^{4,6b}. El hecho de que en los sistemas coordinativos se alcancen elevados pesos moleculares ya desde los primeros momentos de la reacción, parece indicar que el factor que controla la polimerización es la formación de las especies activas y que la propagación y crecimiento de la cadena es un proceso relativamente rápido. En la actualidad está generalmente

Antecedentes y objetivos

aceptado que en estos procesos la etapa de propagación es asimismo mucho más rápida que la de terminación de la cadena polimérica^{6b}.

Si bien, como se ha indicado anteriormente, no se conocen exactamente las estructuras de los complejos iniciadores, todos ellos parecen estar constituidos por agregados de átomos metálicos unidos entre si por puentes oxígeno formando estructuras tridimensionales^{66,68}. En la actualidad está aceptado que en el punto activo del iniciador participan conjuntamente al menos dos núcleos metálicos⁶⁹ y que el proceso de iniciación y crecimiento de la cadena se desarrolla generalmente según un mecanismo "flip-flap" como el representado a continuación. En el caso en que los dos nucleos metálicos (M_1 y M_2) posean propiedades marcadamente diferenciadas, se observa que uno de ellos actua como extremo de la cadena en crecimiento, mientras que el otro preferentemente lo hace como centro de coordinación del monómero.



La capacidad de estos iniciadores para producir polímeros de regularidad controlada y de elevado peso molecular ha hecho que industrialmente sean muy utilizados y que exista un amplio mercado para este tipo de poliéteres.

Esto sucede especialmente con los polímeros derivados de oxiranos monosustituídos, los cuales encuentran actualmente multitud de aplicaciones debido a sus buenas cualidades. Así, los homopolímeros de la epiclorhidrina y sus copolímeros con el óxido de etileno son cauchos apreciados por su resistencia a los aceites y disolventes, los copolímeros de óxido de propileno y alilglícildiléter son cauchos vulcanizables con excelentes propiedades dinámicas a bajas temperaturas y

una elevada resistencia al ozono, existiendo otros muchos ejemplos de polímeros comerciales con aplicaciones diversas⁷⁰.

El sistema iniciador utilizado en el presente trabajo, formado por la combinación de un alcóxido de aluminio y el cloruro de cinc, fue descrito por primera vez en 1959 por Price^{44,45} para la polimerización del óxido de propileno y del fenilglícidiléter, utilizándose poco después para estos mismos monómeros⁷¹⁻⁷⁵, para alquilglícidiléteres^{76,77} y en los últimos años para fenilglícidiléteres sustituidos.

La particularidad de este sistema iniciador se pone de manifiesto por el hecho de que, mientras que las polimerizaciones llevadas a cabo con alcóxidos de aluminio o cloruro de cinc de forma aislada conducen a polímeros de bajo peso molecular y con un elevado contenido de irregularidades⁷⁸⁻⁸⁰ (como corresponde a la naturaleza catiónica de dichos iniciadores), cuando éstos actúan de forma conjunta, además de una fracción amorfa de carácter atáctico, se produce una fracción considerable de polímero cristalino de elevado peso molecular y de carácter isotáctico³². Estas dos fracciones normalmente pueden separarse por su diferente solubilidad en un determinado disolvente, por lo que se las suele denominar "fracción soluble" y "fracción insoluble".

A pesar de la eficacia de este sistema iniciador, ha sido relativamente poco estudiado, destacando los trabajos realizados por Jedlinski y col.⁸¹⁻⁸⁵ en los años 1979-80. Con posterioridad a éstos, existen únicamente algunas referencias bibliográficas acerca de sistemas iniciadores semejantes, como son por ejemplo el Al(O-(-)mentil)₃/ZnCl₂⁸⁶, Al(O-*i*Pr)₃/ZnEt₂⁸⁷ o Al(O-R)₃/ZnCl₂⁸⁸, sin que se haya establecido todavía, tanto la naturaleza de las especies activas como el mecanismo por el cual se lleva a cabo el estereocontrol.

De acuerdo con estos antecedentes, el objetivo de la primera parte de este trabajo consistirá en realizar un estudio de la reacción de homopolimerización del fenilglícidiléter con el sistema iniciador Al(O-*i*Pr)₃/ZnCl₂, con el fin de establecer la influencia de las distintas variables de reacción en la conversión y características del polímero.

Antecedentes y objetivos

Para ello se realizará un estudio sistemático en el que se variarán parámetros como la temperatura, tiempo de reacción, concentración de monómero, relación monómero/iniciador, relación Zn/Al, adición de agua, etc. El estudio se completará con la caracterización estructural de las fracciones soluble e insoluble por resonancia magnética nuclear (RMN), complementándose con ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X, viscosimetría y otros.

La relación entre la estructura de las fracciones poliméricas y las condiciones de preparación, permitirán establecer un posible mecanismo de reacción, así como profundizar en determinados aspectos de la misma.

La segunda parte de este trabajo consistirá en la aplicación de los resultados obtenidos en la homopolimerización, a la obtención y caracterización de copolímeros entrecruzados de carácter estereoregular, capaces de ser aplicados como soportes poliméricos con distintos fines.

Desde la utilización por primera vez de una resina de poliestireno entrecruzado para la síntesis de péptidos por Merrifield en 1963⁸⁹, ha experimentado una gran expansión⁹⁰⁻⁹² la utilización de soportes poliméricos como sustratos para llevar a cabo reacciones sintéticas, intercambios selectivos de iones o separación de moléculas por su volumen hidrodinámico, utilizándose hoy en día en todos los campos de la química y de la industria.

Para que un soporte polimérico posea buenas cualidades para su utilización como sustrato debe de cumplir una serie de requisitos como son:

- a) Un tamaño adecuado de poro que permita la fácil difusión de los reactivos en su interior.
- b) Buenas propiedades de resistencia mecánica y térmica que eviten su degradación con el uso.
- c) Buena compatibilidad con el mayor número de disolventes posibles, tanto polares como apolares.
- d) Una estructura química que permita una fácil funcionalización de la resina.

La mayoría de los sustratos desarrollados comercialmente tienen su base en las resinas de poliestireno entrecruzado, las cuales presentan a veces determinadas desventajas derivadas de su naturaleza fundamentalmente apolar.

Recientemente la apertura de nuevos campos de trabajo como por ejemplo el soporte de material enzimático⁹³, antibióticos y otros fármacos^{94,95} sobre soportes poliméricos, ha puesto de manifiesto la necesidad de conseguir nuevos soportes que sean fácilmente funcionalizables y que posean una estructura de carácter más polar que mejore su compatibilidad con los medios acuosos. En esta línea, la estructura de los poliéteres parece ofrecer buenas perspectivas debido a su mayor polaridad y su buena inercia química, como lo prueba el interés que han despertado recientemente este tipo de polímeros en el campo de las aplicaciones biomédicas⁹⁴⁻⁹⁷.

Estas consideraciones llevaron a elegir como monómero de trabajo el fenilglcidiléter (1,2-epoxi-3-fenoxipropano; FGE). Este monómero ha sido relativamente poco estudiado y previsiblemente presenta una serie de ventajas como son la presencia de dos oxígenos por cada unidad monomérica y un grupo lateral voluminoso, constituido por un éter fenólico.

La aptitud de este polímero para la funcionalización de su anillo aromático estará favorecida tanto por su mayor distancia a la cadena, respecto al poliestireno, como por el hecho de poseer un oxígeno en posición "para" que activa su reactividad frente a la sustitución electrófila, método habitualmente utilizado para funcionalizar los anillos aromáticos en polímeros.

Por último cabe destacar, que este tipo de copolimerización presenta también un interés teórico, puesto que existen relativamente pocas referencias acerca de la copolimerización de epóxidos mediante iniciadores coordinativos^{70,98-100} y son realmente escasas cuando el producto final es de naturaleza entrecruzada.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ZNC12
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

2. RESULTADOS Y DISCUSION:

HOMOPOLIMERIZACION DEL FGE

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE REACCION

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ZNC12
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

Como se ha mencionado anteriormente, una parte importante del estudio de la polimerización consistió en establecer las mejores condiciones de reacción que permitieran obtener altas conversiones de polímero con elevada estereoregularidad y alto peso molecular.

El hecho de que todas las variables estén relacionadas entre sí hizo necesario llevar a cabo un estudio interactivo, de tal manera que condiciones, que en un principio podían desecharse en función de un determinado criterio, resultaban ventajosas al reconsiderarlas desde otros puntos de vista, como podrá comprobarse a lo largo de la presente discusión de resultados.

Los primeros ensayos realizados se efectuaron utilizando una relación molar monómero/iniciador de 100/1 y una relación molar Zn/Al de 1/1 por ser estas condiciones las habitualmente utilizadas por Price^{44,45} en sus primeros estudios, si bien en una etapa más avanzada de este trabajo se estudiará la modificación de éstas.

Hasta ahora este tipo de polimerizaciones con el sistema AIP/ZnCl₂ se había llevado a cabo en medio totalmente heterogéneo¹⁶ o bien partiendo de un estado inicial heterogéneo que evolucionaba a un sistema homogéneo después de un periodo de calefacción^{81,82}. La intención de mejorar y controlar con mayor eficacia el proceso de polimerización hacía aconsejable trabajar en todo momento en medio homogéneo, para lo cual fue necesario encontrar el disolvente adecuado, que disolviera todos los productos de partida a temperatura ambiente y que permitiera trabajar en el intervalo de temperaturas elegido (de 80° a 120° C).

El factor limitante de esta elección fue la baja solubilidad del ZnCl₂. De entre todos los disolventes ensayados que poseían la inercia química requerida para

Resultados y discusión: Homopolimerización

un proceso de polimerización, fueron los de naturaleza etérea los que mostraron una mayor aptitud para disolver este producto debido a su capacidad para la formación de aductos del tipo ácido-base de Lewis^{11c}.

La necesidad de trabajar a temperaturas relativamente altas, llevó a considerar los distintos dialquiléteres del dietilenglicol. Así, se ensayaron los éteres dimetílico, dietílico y dibutílico del dietilenglicol (DIGLIME, DIGLIET y DIGLIBU respectivamente), obteniéndose con todos ellos conversiones similares en distintas condiciones, si bien el DIGLIET presentó una capacidad de disolución ligeramente mayor, que permitía preparar soluciones 0.1 M en ZnCl₂ estables a temperatura ambiente, razón por la cual se eligió este último como disolvente de polimerización.

Otro factor importante a tener en cuenta es la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. En este sentido se realizó un estudio previo a diferentes temperaturas (80°, 100° y 120° C) que permitió seguir la evolución del grado de conversión y la proporción de fracción soluble e insoluble obtenidas, con el fin de relacionar la velocidad de reacción con la cantidad y calidad del polímero final.

En todos los casos, del crudo de la reacción se pudieron separar: a) una fracción oligomérica soluble en una mezcla hexano/benceno, b) una fracción soluble en acetona a temperatura ambiente y de naturaleza amorfa y c) una fracción insoluble en acetona a temperatura ambiente y de carácter cristalino (ver parte experimental).

Tanto la fracción amorfa, de consistencia sólida, como la oligomérica, que era un líquido viscoso, presentaron coloraciones que variaban desde el blanco al amarillo crema, en función sobre todo de la cantidad de cinc presente y de la temperatura y tiempo de reacción. Estas dos fracciones, eran completamente solubles en los disolventes más comunes y se pudieron caracterizar por resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de exclusión (SEC) y otras técnicas habituales en el campo de los polímeros.

La fracción de naturaleza cristalina fué en todos los casos un sólido pulverulento de color blanco, que, contrariamente a las anteriores, resultó ser insoluble en prácticamente todos los disolventes ensayados, incluso en los de elevado poder de solvatación como son dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-

dimetilformamida (DMF), N,N,N',N'-tetrametilurea, triclorobenceno, etc, en los que era insoluble incluso en caliente (100-120°C).

Si bien la N-metilpirrolidona (NMP), los cresoles y clorofenoles presentaron una capacidad de disolución ligeramente superior, las concentraciones conseguidas eran bajas y el polímero precipitaba al cabo de periodos de tiempo relativamente cortos.

El 1,1,2,2-tetracloroetano, demostró tener un comportamiento marcadamente diferenciado, ya que mediante un breve calentamiento a 120°C y un posterior enfriamiento, permitía obtener soluciones de polímero, estables a temperatura ambiente durante varios días y con concentraciones suficientes (0.1 a 0.5%) para poder determinar viscosidades. Este disolvente permitió también, utilizar en este caso la cromatografía de exclusión (SEC).

Con cantidades mayores de polímero y utilizando el mismo tratamiento anterior, el 1,1,2,2-tetracloroetano demostró poseer una excelente capacidad para formar geles transparentes y de gran homogeneidad, lo que permitió también la caracterización de esta fracción, por RMN de gel, sin especiales dificultades.

Por RMN de ¹³C se ha podido comprobar, de acuerdo con lo establecido por numerosos autores^{3,6,18,81}, que la fracción soluble es fundamentalmente atáctica, mientras que la fracción insoluble es mayoritariamente isotáctica, siendo ambas de naturaleza casi exclusivamente regular.

La gran proporción de la fracción insoluble obtenida en todos los casos, nos confirma la elevada estereoregularidad conseguida con este iniciador en las distintas condiciones estudiadas.

Considerando la conversión total en polímero se observó una marcada dependencia con la temperatura. En la **figura 1** se recoge la evolución experimentada por esta variable a 80°, 100° y 120° C. Como puede verse, se alcanzan las mismas conversiones finales a 80° y 100°, si bien a 80° el proceso resulta marcadamente más lento. A 120° la conversión final es inferior y se alcanza desde los primeros momentos de la reacción, lo que constituye un evidente inconveniente si se desea estudiar la evolución del sistema a lo largo del tiempo. También pudo

Resultados y discusión: Homopolimerización

observarse un gradual aumento de la coloración del polímero con la temperatura, que era especialmente significativo para los productos obtenidos a 120° .

En cuanto a la conversión en fracción insoluble cristalina, se observó que ésta disminuía al aumentar la temperatura . A 80° C se obtuvo un 54% de conversión, que se reducía a un 43% a 100° C y a un 41% a 120° C.

El análisis de estos resultados llevó a considerar como temperatura más apropiada para el estudio de la polimerización la de 100° C, puesto que, aunque el porcentaje de fracción insoluble obtenido a esta temperatura era inferior al alcanzado a 80° C, los tiempos requeridos para la polimerización eran mucho menores y por lo tanto se conseguía una notable reducción del tiempo de experimentación.

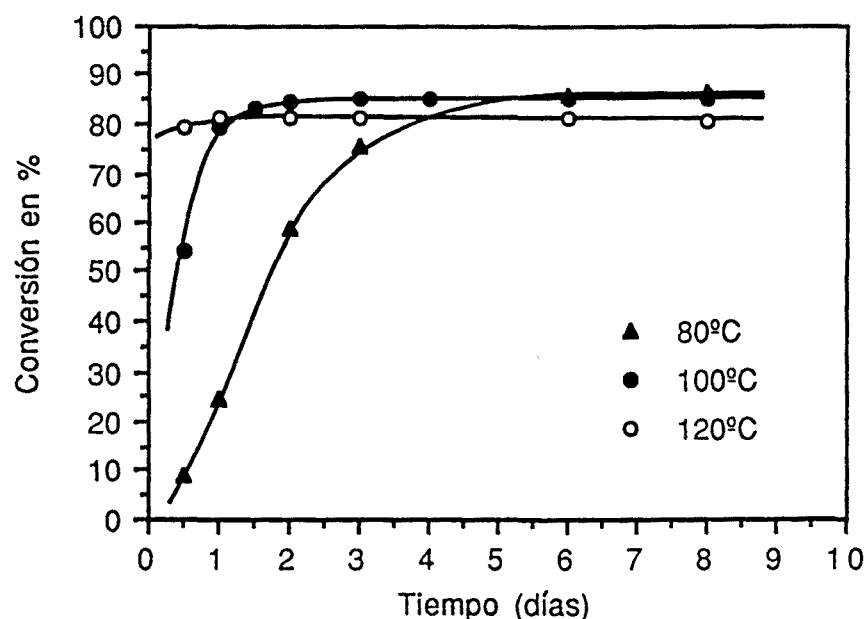


Figura 1 - Conversión de polímero a distintas temperaturas en función del tiempo de reacción. Condiciones: Mon/Inic. 100/1 y Zn/Al 1.0 .

En estudios realizados anteriormente por otros autores, las polimerizaciones se efectuaban bien en ausencia de disolvente¹⁶ o bien a una única concentración prefijada (4.25 M)^{82,85}. Teniendo en cuenta que la cinética de cualquier reacción

viene determinada por la concentración de los reactivos, se planteó estudiar la forma en que este parámetro influía en la conversión del polímero a lo largo del tiempo. Para ello se realizaron experiencias con distintas proporciones de disolvente manteniendo constantes la cantidad de monómero y la relación monómero/iniciador, lo que supone una variación simultánea en las concentraciones tanto del monómero como de los iniciadores. Los resultados obtenidos se recogen en la **figura 2**.

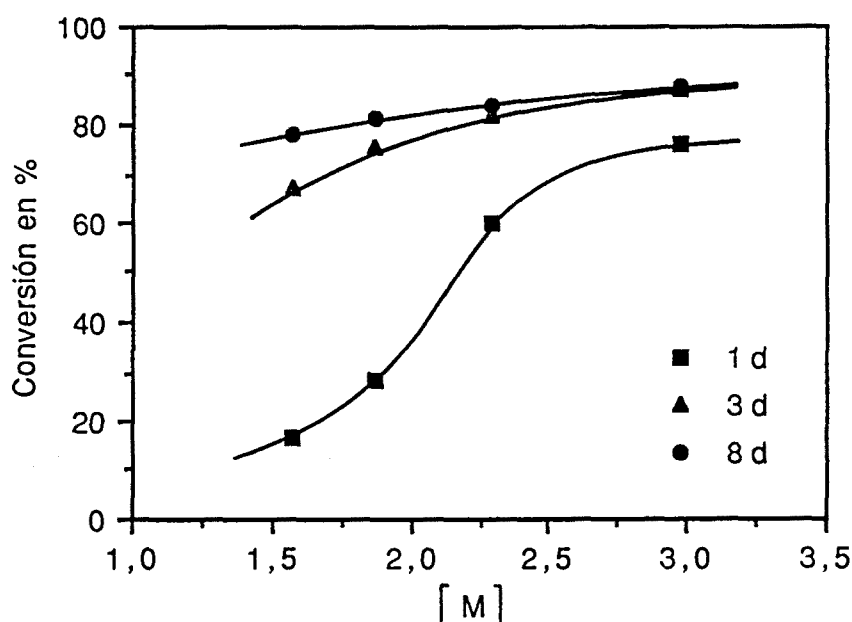


Figura 2 - Conversión de polímero en función de la concentración de monómero para distintos tiempos de reacción. Condiciones: Mon/Inic. 100/1 y Zn/Al 1.0, 100°C.

Como puede observarse, para concentraciones bajas (por debajo de 2.5 M) la formación del polímero transcurre con mayor lentitud y sin llegar a obtenerse los valores de conversión final que se alcanzan cuando se trabaja a concentraciones superiores. Por esta razón, en todas las experiencias se utilizaron concentraciones 2.58 M en fenilglicidiléter, puesto que valores superiores no presentaban ventajas apreciables ni en conversión ni en velocidad de reacción y por el contrario

Resultados y discusión: Homopolimerización

conllevaran dificultades de orden práctico ya que los menores volúmenes de disolvente requeridos no permitían la solubilidad de todas las especies.

La representación de la conversión en fracción insoluble de dicho polímero frente a la concentración del monómero (**figura 3**), muestra para tiempos de reacción elevados (3 a 8 días) una ligera tendencia a disminuir para concentraciones superiores a 2.0 M, mientras que para tiempos menores (1 día) sucede lo contrario, observándose un ligero aumento.

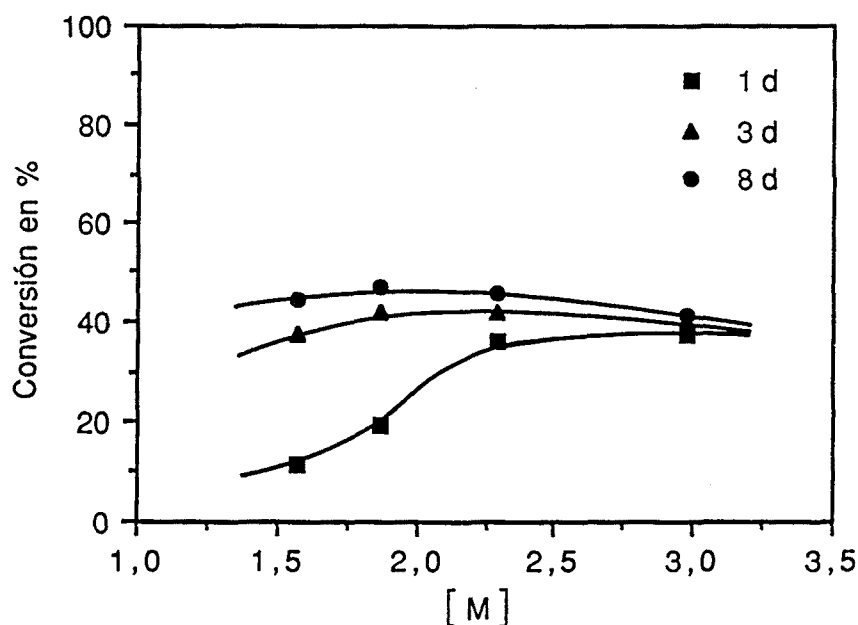


Figura 3 - Conversión en fracción insoluble en función de la concentración de monómero para distintos tiempos de reacción. Condiciones Mon/Inic. 100/1 y Zn/Al 1.0, 100°C.

Así pues, teniendo en cuenta la conversión de fracción soluble e insoluble junto con la velocidad de reacción y las consideraciones de solubilidad realizadas anteriormente, una concentración de monómero alrededor de 2.5 M parece la más conveniente.

Los estudios aparecidos en la literatura^{32,79,80} indican que, cuando se realizan las polimerizaciones con cualquiera de los dos iniciadores (AIP y ZnCl₂) por separado, se llega a polímeros de bajo peso molecular y con un alto porcentaje de irregularidades, característica esta última de los iniciadores de tipo catiónico^{32,37}. Autores que han trabajado en este campo^{43,71,72} coinciden en afirmar que es precisa la acción conjunta de los dos iniciadores para obtener polímeros de alto peso molecular y elevada estereoregularidad, confiriendo especial importancia a la relación molar entre el cinc y el aluminio.

Con el fin de confirmar estos resultados, en primer lugar se llevaron a cabo dos grupos de experiencias dirigidas a estudiar la polimerización con cada uno de los iniciadores aisladamente. En las primeras se polimerizó FGE con AIP o ZnCl₂ en relaciones molares 100/1 y 200/1 en solución de DIGLIET (en condiciones análogas a las utilizadas para los demás ensayos).

En el caso en que se empleó AIP como iniciador se obtuvo alrededor de un 5% de polímero amorfo de bajo peso molecular y aproximadamente un 20% de fracción oligomérica, quedando el resto como FGE sin reaccionar.

Cuando se utilizó ZnCl₂ como iniciador no se pudo aislar polímero, obteniéndose tan sólo una fracción oligomérica con conversiones más bajas (~10%).

En el segundo grupo de experiencias la polimerización se llevó a cabo con la relación molar monómero/iniciador 50/1 en ausencia de disolvente. Tanto en el caso del AIP como en el del ZnCl₂ se obtuvieron elevadas conversiones (>90%) de una fracción polimérica insoluble en hexano/benceno y completamente soluble en acetona. Ambas resultaron ser resinas muy viscosas, casi incolora la obtenida con AIP y de color anaranjado la obtenida con ZnCl₂. El bajo peso molecular de las mismas pudo comprobarse por cromatografía de exclusión (SEC), calculándose un \bar{M}_n de aproximadamente 1.900 para la obtenida con AIP y un \bar{M}_n de 1.100 para la obtenida con ZnCl₂.

La gran complejidad de las señales de RMN de ¹³C para estas fracciones permitió confirmar la estructura altamente irregular de la cadena polimérica, debida a la apertura en α y β del anillo oxiránico³².

Resultados y discusión: Homopolimerización

Concluido este estudio previo, se pasó al análisis del sistema iniciador AIP/ZnCl₂ y más concretamente a la influencia que produce la variación de la relación molar cinc/aluminio sobre el polímero final ya que, como se ha mencionado anteriormente, la acción combinada de estos dos iniciadores transcurre a través de un mecanismo de reacción de tipo coordinativo que produce polímeros de alta regio y estereoregularidad⁸¹.

El intervalo de relaciones molares Zn/Al estudiado fue el comprendido entre 0.2 y 1.2, si bien se realizaron algunas experiencias puntuales con las relaciones 1.5 y 2.0 que demostraron seguir la tendencia observada para la relación Zn/Al = 1.2.

En la **figura 4**, se representa la evolución de la conversión global de polímero a los 8 días de reacción.

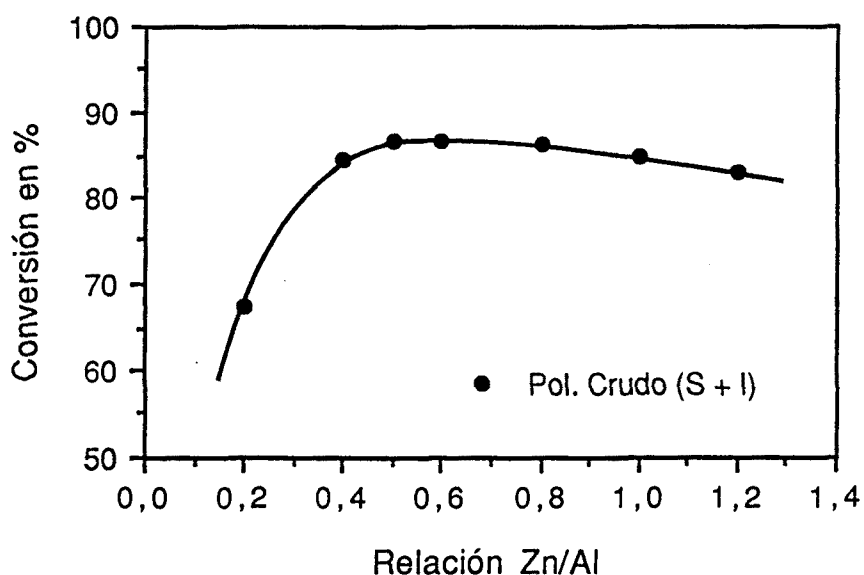


Figura 4 - Conversión total de polímero (fracción soluble + insoluble) en función de la relación molar Zn/Al a los 8 días de reacción. Condiciones: Mon/Inic. 100/1 y 100°C.

Como puede observarse, la conversión global de polímero aumenta rápidamente al aumentar la proporción de cinc, hasta que alcanza un máximo

alrededor de la relación $\text{Zn/Al} = 0.5$, valor a partir del cual empieza a descender gradualmente.

Si observamos las conversiones en fracción insoluble, soluble y oligomérica, representadas en la **figura 5**, podemos apreciar claramente que éstas siguen distintos comportamientos según la región de relaciones Zn/Al considerada.

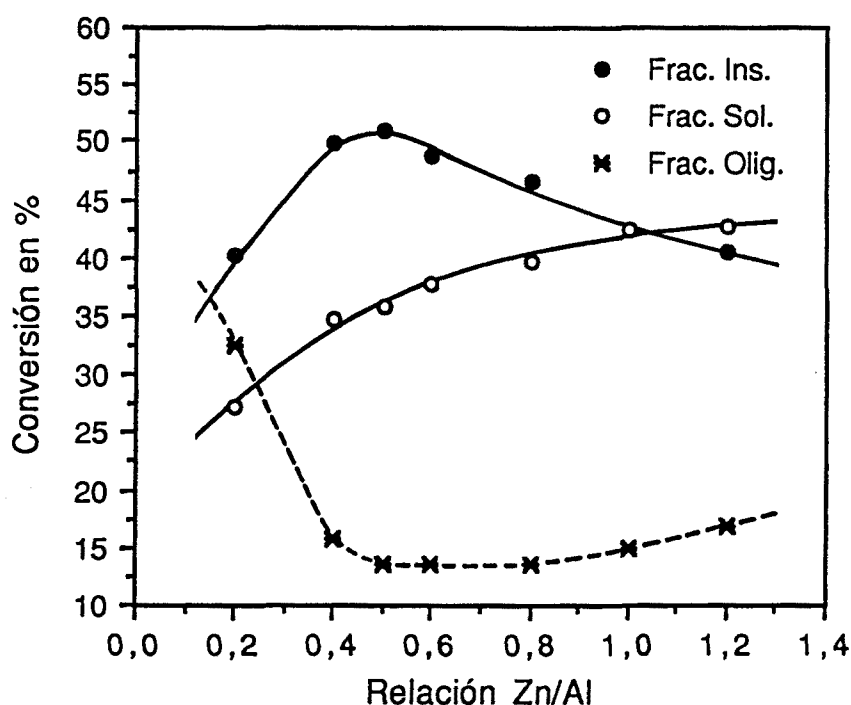


Figura 5 - Conversión de las fracciones soluble, insoluble y oligomérica en función de la relación Zn/Al a los 8 días de reacción. Condiciones: Mon/Inic. 100/1 y 100°C .

Si consideramos la conversión de la fracción insoluble, de carácter isotáctico, se observa que alcanza un máximo definido alrededor de la relación $\text{Zn/Al} = 0.5$, indicando que es en ésta, donde se alcanza ya sea la máxima concentración de especies que presentan estereoselectividad, o donde este mecanismo presenta la máxima efectividad.

Resultados y discusión: Homopolimerización

La conversión en fracción soluble atáctica, sin embargo, experimenta un aumento progresivo con la concentración de cinc, tanto más lento cuanto mayor es ésta, estabilizándose para valores superiores o iguales a $\text{Zn/Al} = 1.0$. Este comportamiento parece indicar una dependencia directa del mecanismo que lleva a la formación de esta fracción atáctica con la cantidad de cloruro de cinc presente como iniciador.

Por último, si se analiza la conversión para la fracción oligomérica, pueden observarse tres distintos comportamientos dependiendo de la zona considerada. Para relaciones Zn/Al menores o iguales a ~ 0.5 se observa que esta fracción es muy importante y que decrece de forma rápida a medida que aumenta la presencia de ZnCl_2 hasta alcanzar un valor mínimo, que se mantiene más o menos constante (entre 0.5 y 1.0) y que a partir de la relación $\text{Zn/Al} \sim 1.0$, vuelve a aumentar, pero esta vez con mayor lentitud y sin llegar a valores de conversión importantes.

El elevado porcentaje de oligómeros que se produce para bajas concentraciones de cinc es muy significativo no sólo por su abundancia, sino por el hecho de que, como se comprobará posteriormente, éstos poseen un elevado porcentaje de uniones irregulares, a diferencia de los oligómeros obtenidos para relaciones $\text{Zn/Al} = 0.5$ o superiores (ver capítulo de caracterización por RMN).

El comportamiento general de estas tres fracciones, parece indicar que responden a distintos mecanismos que entran en competencia entre sí. También puede destacarse la existencia de al menos dos regiones diferenciadas, una para los valores inferiores y otra para los superiores a la relación $\text{Zn/Al} \sim 0.5$, proporción que constituye claramente un punto singular en el mecanismo de polimerización. Estas observaciones coinciden con las descritas por Z. Jedlinski y col. para compuestos de naturaleza análoga⁸².

Cuando se analiza la evolución de la conversión en fracción insoluble con el tiempo de reacción, en función de la relación Zn/Al , representada en la **figura 6**, se pueden observar también dos zonas diferenciadas. Para valores bajos de la relación Zn/Al la conversión máxima de polímero isotáctico se alcanza de forma progresiva a lo largo del tiempo, mientras que para valores altos, ésta se alcanza de manera mucho

más rápida, de tal forma que a los 2-3 días puede considerarse que ya no evoluciona en grado apreciable.

Otra observación importante que se desprende de estos resultados, es el hecho de que para los primeros estadios de la reacción (0.5 y 1 días), la formación del polímero isotáctico alcanza un valor máximo para una relación algo superior a $\text{Zn/Al} \sim 0.5$ manteniéndose constante para valores superiores. Este comportamiento indica que es efectivamente a partir de estos valores de la relación Zn/Al cuando se alcanza la máxima efectividad de las especies estereoregularmente activas (este aspecto se reconsiderará más adelante en este mismo capítulo, pag. 56-58).

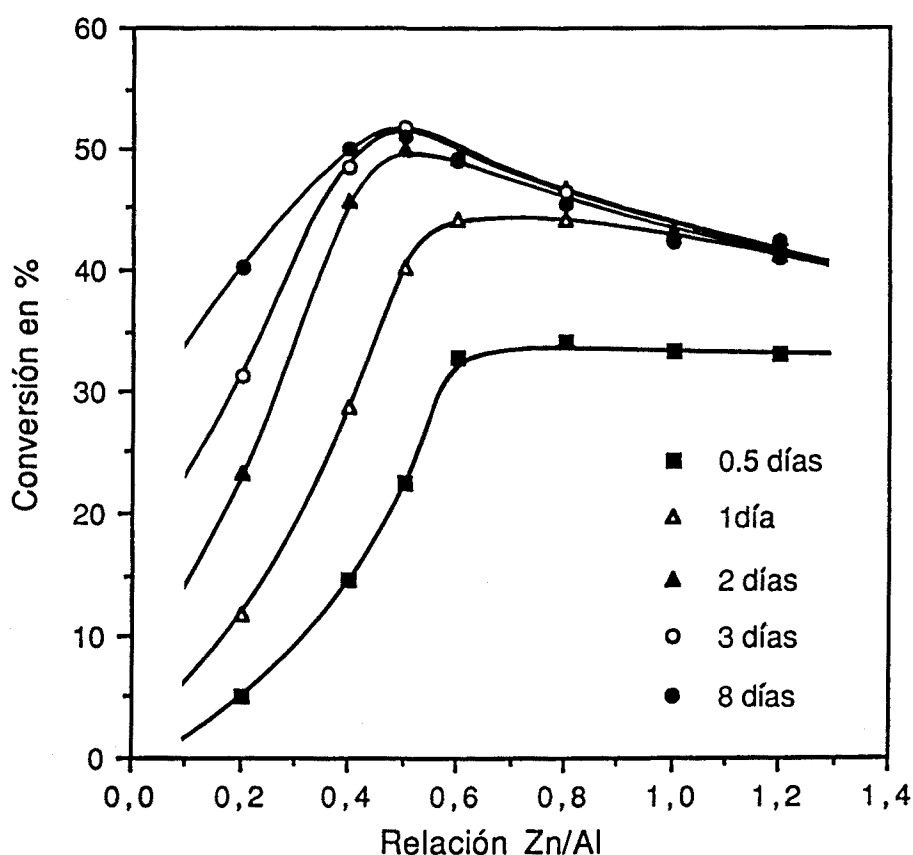


Figura 6 - Conversión en fracción insoluble para distintos tiempos de reacción, en función de la relación Zn/Al . Condiciones: Mon./Inic. 100/1 y 100°C .

Resultados y discusión: Homopolimerización

El hecho de que a concentraciones de cinc mayores, la cantidad de polímero isotáctico no aumente, parece indicar que el número de especies activas se mantiene o aumenta en presencia de otro tipo de mecanismo que actúa de forma competitiva.

Para tiempos de reacción elevados (2, 3 y 8 días), como se ha mencionado anteriormente, el comportamiento se diferencia ligeramente ya que si bien se alcanza también un valor máximo de conversión alrededor de la relación $\text{Zn/Al} \sim 0.5$, para valores superiores ésta decrece gradualmente. Esto parece confirmar que por encima de este valor, el mecanismo que lleva a la formación de polímero atáctico, actúa de forma competitiva y con mayor velocidad, consumiendo el monómero presente en el medio y limitando la conversión del polímero isotáctico.

Este hecho se pone de manifiesto claramente al representar el porcentaje de fracción insoluble en el polímero global frente a la relación Zn/Al a diferentes tiempos de reacción (figura 7).

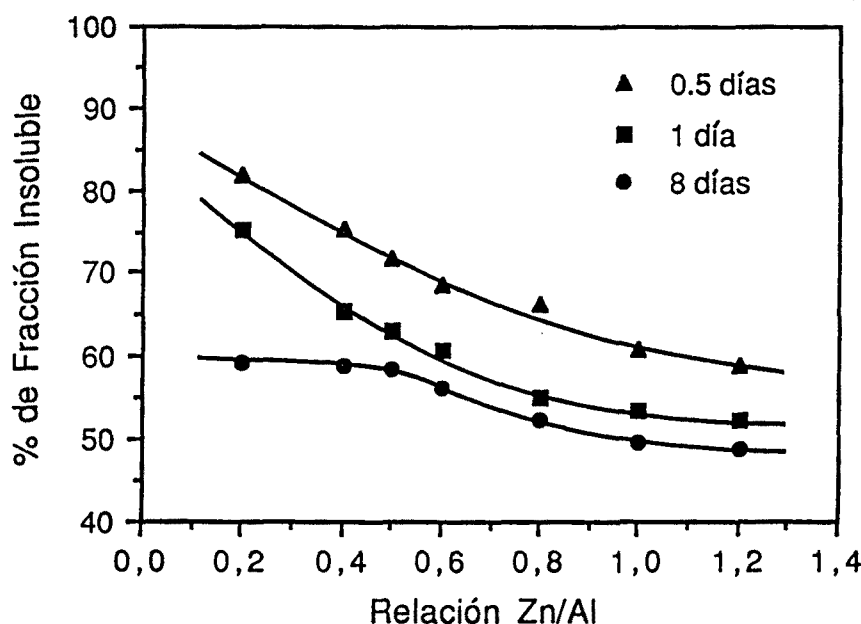


Figura 7 - Porcentaje de fracción insoluble en función de la relación Zn/Al para distintos tiempos de reacción. Condiciones: Mon/ Inc. 100/1 y 100°C .

Así en la **figura 7** se puede observar cómo el porcentaje de fracción insoluble va disminuyendo al aumentar la proporción de cloruro de cinc y que lo mismo ocurre al aumentar el tiempo de reacción. Este comportamiento parece indicar que una vez transcurrido un corto período de inducción, que lleva a la formación del complejo iniciador estereoselectivo, el polímero isotáctico se produce de forma más rápida que el correspondiente polímero atáctico (en todos los casos el porcentaje de fracción insoluble es superior al 50%). Sin embargo con la paulatina disminución de la concentración del monómero, éste mecanismo va perdiendo importancia en favor del que conduce a la fracción amorfa, ya sea debido a la progresiva pasivación de los centros activos del iniciador, o bien debido a que los mayores requerimientos de un mecanismo muy selectivo hacen que, en presencia de cantidades cada vez menores de monómero, su velocidad relativa frente a otros mecanismos más sencillos sea inferior.

Con el fin de obtener evidencias que permitieran discernir entre estas dos posibilidades, se realizó una experiencia en la cual, tras polimerizar una determinada cantidad de monómero con la relación $Zn/Al = 1.0$ a $100^{\circ}C$ durante 8 días, se procedió a añadir una nueva porción de FGE, equivalente a la ya utilizada, para, una vez homogenizada convenientemente la mezcla, continuar el proceso de polimerización durante otros 8 días.

Los resultados obtenidos, mostraron que la reacción de polimerización proseguía de una forma similar, alcanzándose conversiones y porcentajes comparables a los obtenidos cuando el periodo de reacción era de 8 días, tanto para la fracción soluble como para la insoluble. Esta experiencia demuestra que para tiempos elevados, continúan presentes en el medio de reacción, tanto las especies que llevan al polímero atáctico como las que generan el isotáctico; ambas en proporciones no muy distintas a las formadas para tiempos cortos. Esto parece evidenciar claramente, que la pasivación con el tiempo de las especies estereoregularmente activas, no tiene lugar y que el descenso en el porcentaje de fracción insoluble debe atribuirse a la mayor competencia del mecanismo que origina la fracción amorfa, cuando disminuye la concentración de monómero.

Un estudio previo de viscosidades (**figura 8**), demuestra que es la viscosidad de la fracción insoluble la que determina la variación de la del polímero

Resultados y discusión: Homopolimerización

global, puesto que la fracción soluble, al tener pesos moleculares bajos, presenta valores de viscosidad pequeños que permanecen prácticamente constantes al variar la concentración de cinc. Es por ello que en los sucesivos estudios sólo se relacionará la viscosidad de las fracciones insolubles, estudiándose la evolución de las solubles por cromatografía de exclusión (SEC).

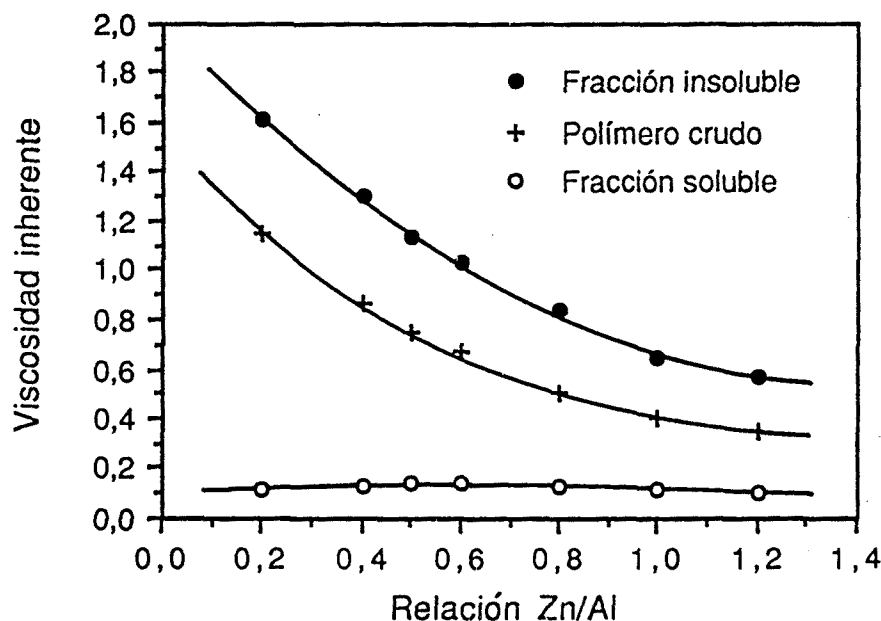


Figura 8 - Viscosidades inherentes del polímero global y de la fracción soluble e insoluble en función de la relación Zn/Al.

Si se considera la evolución de la viscosidad inherente de la fracción insoluble en función del tiempo de reacción para las distintas relaciones Zn/Al (**figura 9**), se puede observar que, mientras que para relaciones Zn/Al superiores o iguales a 0,5, la viscosidad aumenta rápidamente alcanzando su valor máximo al cabo de las 24 h de reacción, sin embargo, para valores de Zn/Al inferiores, ésta evoluciona de forma mas lenta a lo largo del tiempo.

Es de destacar que una vez alcanzada la viscosidad máxima, ésta permanece constante, lo que pone de manifiesto que en estas condiciones no se producen procesos de degradación de la cadena polimérica.

Si se considera la viscosidad para un tiempo de reacción determinado, se observa que ésta aumenta considerablemente al disminuir la relación Zn/Al. Este comportamiento que se estudiará con profundidad más adelante, queda reflejado de forma conjunta en la representación tridimensional recogida en la **figura 10**.

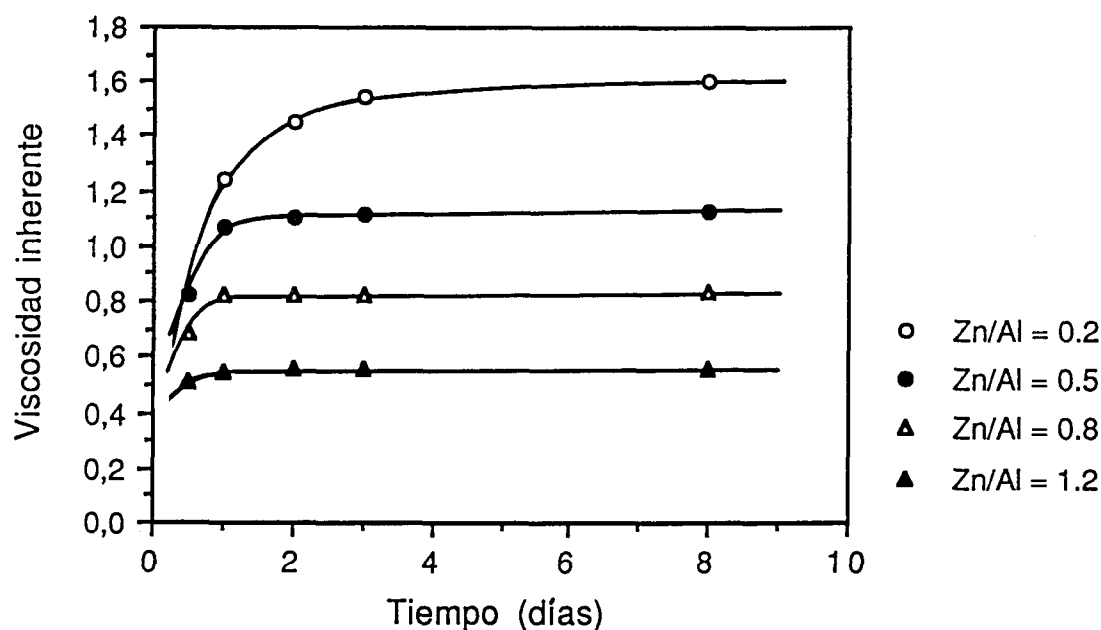


Figura 9 - Viscosidad inherente de la fracción insoluble en función del tiempo para distintas relaciones Zn/Al.

De estas dos gráficas se puede concluir que los mayores pesos moleculares se consiguen a los 8 días de reacción y para relaciones Zn/Al bajas, si bien ha de tenerse en cuenta que en estas condiciones de reacción las conversiones son bajas, no superando el 40%. Para relacionar estos valores de viscosidad con los pesos moleculares calculados por SEC, que se discutirán posteriormente en las páginas 208-209, hay que tener cuenta que la viscosidad varía con el peso molecular promedio viscoso (\bar{M}_v), el cual coincide aproximadamente con el peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w)¹⁰¹.

Resultados y discusión: Homopolimerización

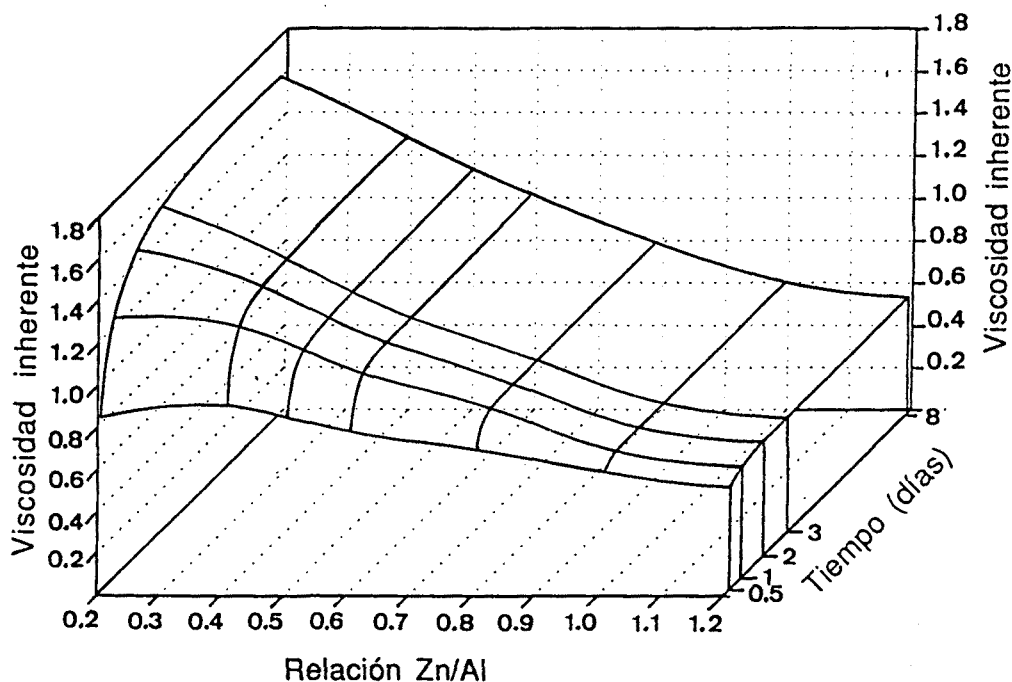


Figura 10 - Representación de la viscosidad inherente de la fracción insoluble respecto al tiempo y a la relación Zn/Al.

Algunos de los trabajos publicados hasta la fecha^{85,88} coinciden en señalar que los polímeros obtenidos con estos iniciadores, presentan porcentajes variables de cloro. Este extremo ha podido ser confirmado por análisis microcoulométrico y por RMN de ¹³C para el caso de nuestros polímeros.

La incorporación de átomos de cloro en la cadena de polímero, puede ser debida a un proceso de terminación por intercambio, bien con el cloruro de cinc que forma parte del complejo iniciador y que se encuentra en el punto de crecimiento de las cadenas, o bien con un posible exceso de cloruro de cinc presente en el medio. Otra posibilidad es que el halógeno se incorpore como grupo inicial de cadena, como resultado de un proceso de iniciación promovido directamente por el cloruro de cinc, o indirectamente por alguno de los oligómeros halogenados formados a través de la polimerización catiónica iniciada por este último compuesto.

En cualquier caso el estudio de la variación del porcentaje de cloro con las distintas variables, supone una nueva fuente de información sobre los mecanismos y procesos concurrentes que se producen en el medio de polimerización. Sin embargo este parámetro debe analizarse con suma cautela ya que, una variación en el porcentaje de cloro puede ser debida, tanto a una diferente proporción de moléculas terminadas en el halógeno, como a una variación en el peso molecular del polímero considerado, pudiendo en muchos casos coexistir ambas causas.

De esta forma, si analizamos el contenido de cloro incorporado en función del tiempo para la fracción insoluble **figura 11**, podemos observar que, sobre todo para tiempos de reacción superiores a un día, la cantidad de cloro no evoluciona de forma significativa, pudiéndose considerar prácticamente constante. Este comportamiento, según se ha comentado anteriormente al analizar las viscosidades (**figuras 9 y 10**), es el mismo que el seguido por los pesos moleculares (\bar{M}_v), de lo que se desprende, que el porcentaje de moléculas acabadas en cloro no varía apreciablemente con el tiempo.

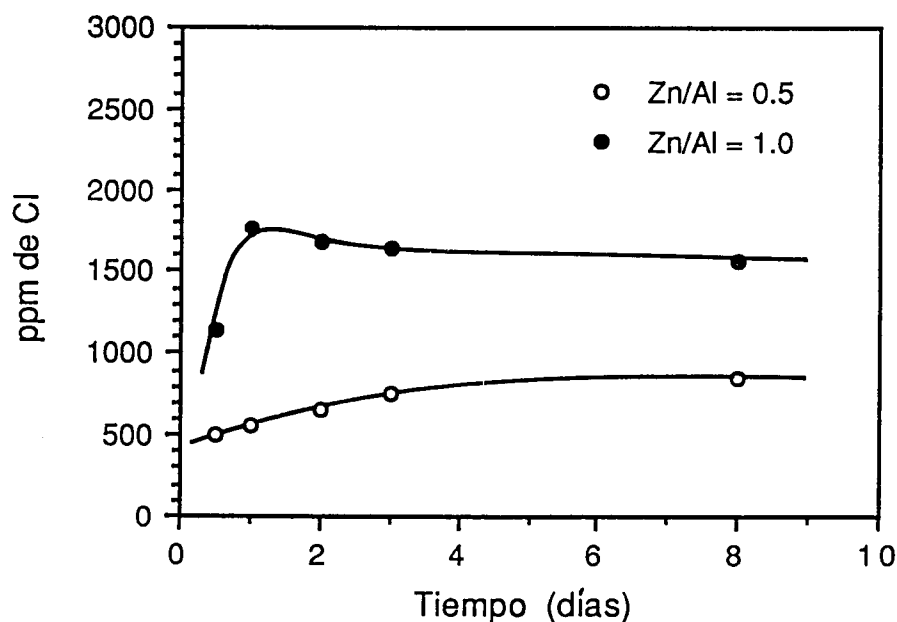


Figura 11 - Contenido de cloro en función del tiempo para la fracción insoluble.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Esta observación parece estar en contra del hecho de que la incorporación del halógeno se produzca mediante un proceso de terminación por sustitución de los grupos organometálicos finales de cadena. Si esto fuera así, a medida que transcurre el tiempo debería aumentar la probabilidad de choques reactivos entre las distintas especies, resultando un incremento de la cantidad de cloro en la fracción insoluble. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a medida que avanza la reacción el medio se vuelve más viscoso, factor que también actuaría dificultando dicha reacción.

En cuanto al mayor porcentaje de cloro observado para la fracción insoluble obtenida con la relación molar $Zn/Al = 1.0$, éste estaría de acuerdo con el menor peso molecular de esta última, si bien ello supondría considerar que el porcentaje de moléculas terminadas en cloro es semejante para ambas relaciones Zn/Al , extremo todavía no elucidado.

Cuando pasamos a analizar las correspondientes fracciones solubles, tal y como se ha mencionado anteriormente, se recurrió a la cromatografía de exclusión por volumen hidrodinámico (SEC), para obtener información acerca de la evolución relativa de los pesos moleculares.

Los cromatogramas obtenidos para todas las fracciones solubles, consisten en una distribución ancha de pesos moleculares cuyo perfil presenta una serie de hombros que definen tres regiones de la curva correspondientes a distintos intervalos de PM. Estas tres regiones (I, II y III) (**figura 12**), en todos los casos contribuyen en distintas proporciones al área total de la curva y seguen evoluciones diferentes e independientes entre sí, comportándose de hecho como tres fracciones distintas superpuestas parcialmente.

El análisis de los cromatogramas obtenidos indica, que entre el 60 y el 80% de la fracción soluble posee un peso molecular inferior a 10.000, un 15 a 30% valores comprendidos entre 10.000 y 100.000 y sólo del 1 al 10% de la fracción soluble, posee PM superiores. Así, de forma cualitativa, se puede considerar que la variación de la proporción relativa entre las dos fracciones más importantes I y II queda reflejada principalmente por la evolución del peso molecular promedio en número (\bar{M}_n), mientras que la fracción minoritaria (III), de muy elevado peso molecular, puede asimilarse a la evolución de \bar{M}_z .

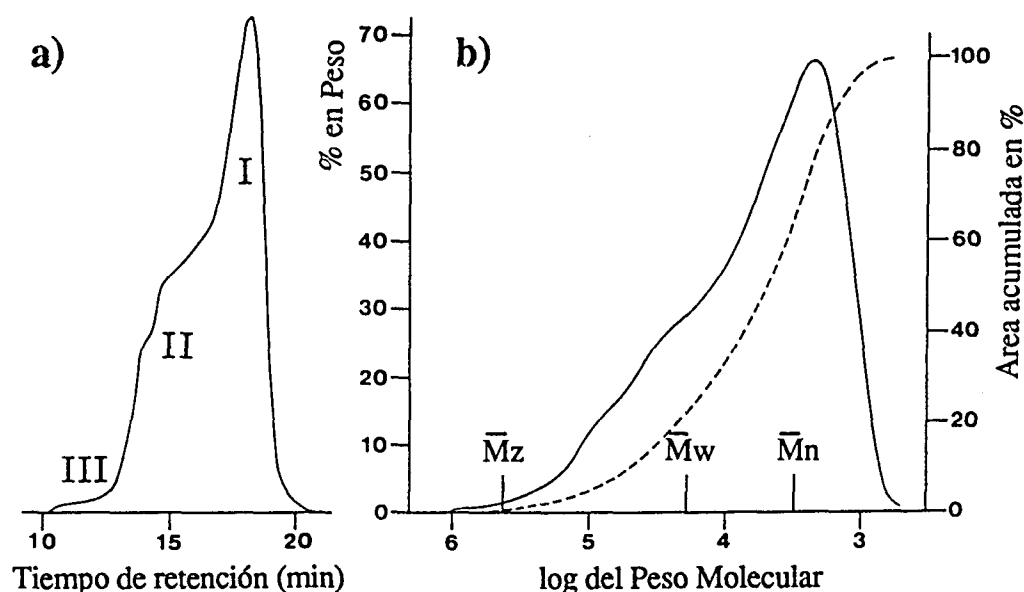


Figura 12 - a) Perfil típico de un cromatograma de exclusión por volumen hidrodinámico para la fracción soluble del PFGE. b). Representación de la distribución normalizada y del área acumulada en %, con indicación de los distintos pesos moleculares promedio.

Con estos criterios, a lo largo del presente trabajo, se utilizará la comparación gráfica de \bar{M}_n y \bar{M}_z como método práctico para el estudio de la evolución de las distintas distribuciones moleculares.

En la siguiente representación (**figura 13**), se recoge la evolución con el tiempo del peso molecular promedio en número para la fracción soluble. De ella, se deduce que, durante los primeros momentos de la reacción la fracción soluble contiene un mayor porcentaje de cadenas de alto PM (zona II) y que a medida que transcurre el tiempo va tomando más importancia la formación de polímeros de bajo PM (zona I), llevando como resultado a una disminución del \bar{M}_n , que alcanza su

Resultados y discusión: Homopolimerización

valor mínimo cuando se llega a la conversión total del monómero (~2-3 días), momento a partir del cual permanece prácticamente constante.

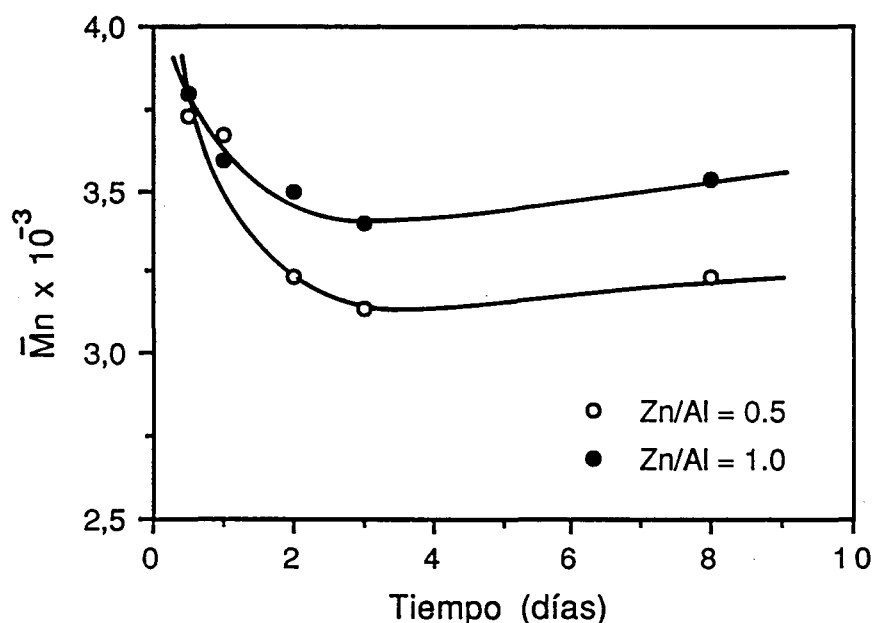


Figura 13 - Evolución de \bar{M}_n con el tiempo para la fracción soluble.

Otra observación importante es que, en todo momento y salvo para tiempos de reacción muy cortos, el \bar{M}_n de la fracción soluble obtenida con la relación Zn/Al = 1.0 es superior al de la obtenida con la relación Zn/Al = 0.5, indicando que para esta fracción, el peso molecular promedio en número parece aumentar con la proporción de cinc. Este extremo se concretará posteriormente al estudiar la evolución de los distintos pesos moleculares con la relación Zn/Al.

Cuando comparamos el comportamiento seguido por el \bar{M}_n (figura 13) con el seguido por la cantidad de cloro (figura 14) en función del tiempo, se observa que ambas siguen evoluciones similares disminuyendo a medida que progresa la reacción de polimerización.

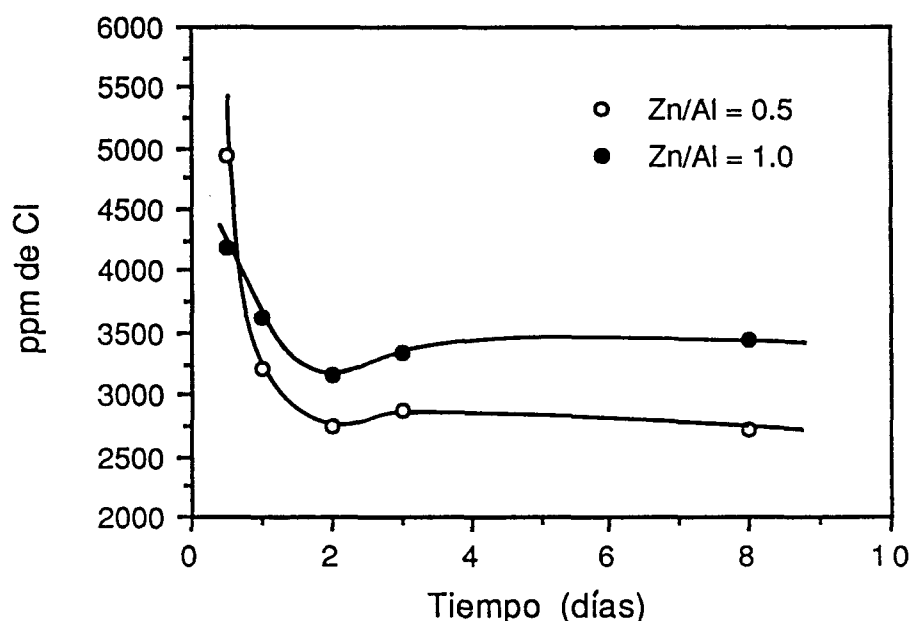


Figura 14 - Representación de la variación de la cantidad de cloro con el tiempo, para la fracción soluble.

El hecho de que la proporción de cloro descienda en el mismo sentido en que lo hacen los pesos moleculares parece indicar que son las especies de elevado peso molecular las que poseen un mayor porcentaje de halógeno. Este comportamiento puede observarse también si comparamos la cantidad de cloro presente en los polímeros obtenidos para las relaciones $Zn/Al = 0.5$ y 1.0 . Efectivamente, la proporción que conduce a los mayores PM ($Zn/Al = 1.0$) es también la que posee un mayor contenido de halógeno.

Las evidencias obtenidas acerca de la presencia de al menos dos tipos de fracción soluble (I y II, **figura 12**) con características y comportamientos diferentes, podría implicar la existencia de más de un mecanismo que condujera a la formación de polímero atáctico.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Los estudios realizados hasta ahora se han llevado a cabo a la temperatura de 100°C, como resultado de las observaciones que se efectuaron en el ensayo previo de influencia de la temperatura. Estas experiencias se hicieron para una sola relación Zn/Al, distinta de la que parece presentar mayores conversiones en polímero estereoregular (Zn/Al = 0.5). Es por ello, que llegado este punto parece conveniente comprobar el comportamiento del sistema de polimerización frente a las distintas relaciones Zn/Al para diferentes temperaturas y poder comprobar así la bondad de la elección realizada a partir de los primeros ensayos.

De esta forma se repitieron las experiencias realizadas a 100°C en función de la proporción de cinc, para las temperaturas de 80°C y 120°C. Los resultados de conversión global obtenidos a los 8 días, se comparan en la **figura 15**:

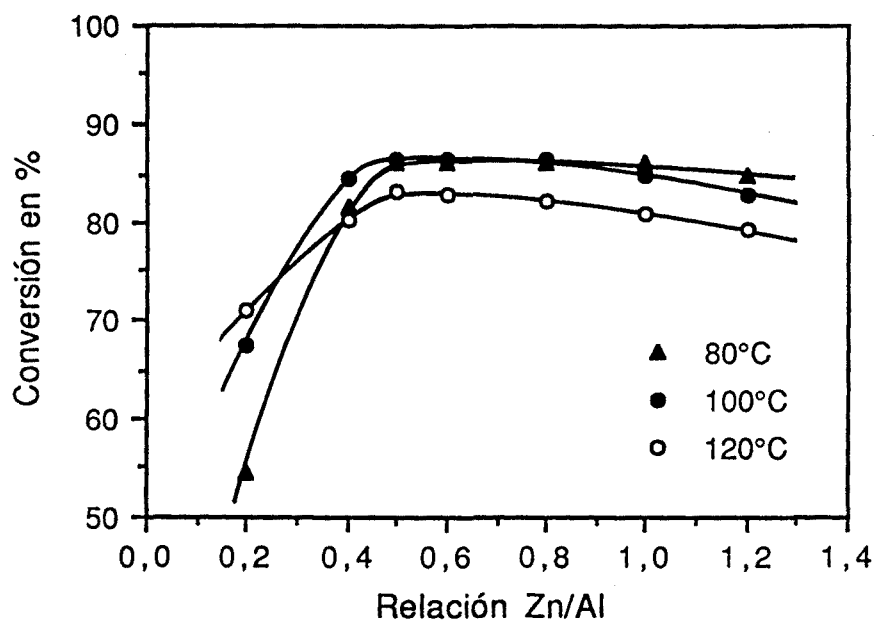


Figura 15 - Conversión global de polímero en función de la relación Zn/Al a 8 días y distintas temperaturas. Condiciones: Mon/Inic.100/1.

Como puede observarse, en todos los casos la conversión global, que es pequeña para relaciones Zn/Al bajas, va aumentando hasta llegar a un máximo para la

relación $\text{Zn/Al} = 0.5$, empezando a disminuir lenta y progresivamente para relaciones superiores a ésta. Las conversiones de polímero alcanzadas para relaciones Zn/Al iguales o superiores a 0.5 resultan semejantes para las experiencias realizadas a 80° y 100°C, mientras que son claramente inferiores cuando se trabaja a 120°C.

Al estudiar la evolución de la conversión en fracción insoluble (**figura 16**), puede comprobarse que el máximo de conversión para cada temperatura continúa alcanzándose alrededor de la relación $\text{Zn/Al} = 0.5$. Sin embargo, las conversiones obtenidas a 80°C son en su promedio un 10% más elevadas que las correspondientes a 100°C. A 120°C la conversión es algo inferior y puede destacarse el inicio de un pronunciado descenso para relaciones Zn/Al superiores a 1.0 que podría atribuirse a fenómenos degradativos originados por el exceso de cloruro de cinc que, a estas temperaturas, puede actuar rompiendo el enlace éter^{11d}.

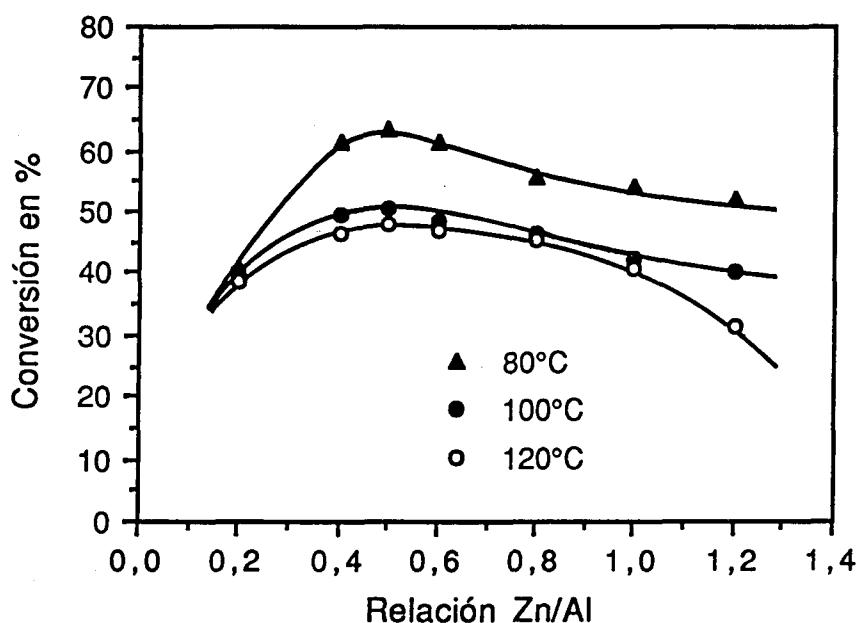


Figura 16 - Conversión en fracción insoluble a los 8 días de reacción en función de la relación Zn/Al y para distintas temperaturas. Condiciones Mon/Inic. 100/1.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Cuando consideramos los pesos moleculares de esta fracción, a través del estudio de las viscosidades (**figura 17**), observamos que en todo el intervalo de relaciones Zn/Al, la viscosidad para los polímeros obtenidos a 80° y 120°C es inferior a la de los obtenidos a 100°C, indicando que si bien a 80°C se obtienen mayores conversiones, los máximos pesos moleculares se alcanzan a los 100°C.

Este comportamiento se podría explicar pensando que a 80°C la formación de especies activas que llevan al polímero atáctico está desfavorecida frente a las que producen el isotáctico, resultando así una mayor conversión de fracción insoluble. Sin embargo, la menor movilidad de las cadenas a 80°C hace que su crecimiento sea más lento, aumentando así la probabilidad de producirse la etapa de terminación antes de llegar a pesos moleculares más elevados.

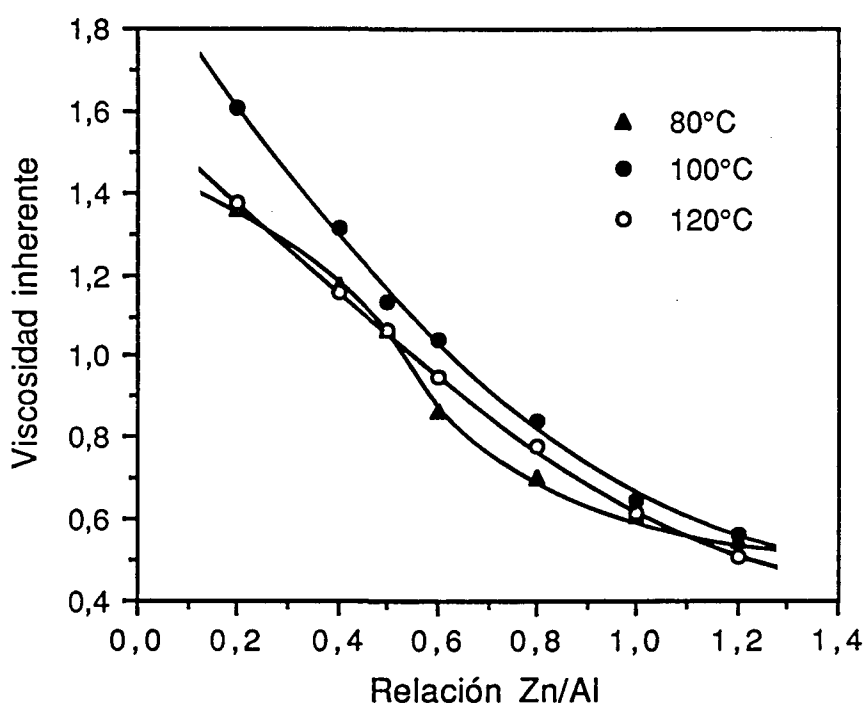


Figura 17 - Viscosidad inherente de la fracción insoluble a 8 días de reacción para distintas temperaturas.

A 120°C se produciría el fenómeno contrario, predominando las especies que llevan al polímero atáctico y obteniéndose menores conversiones de fracción

insoluble (**figura 16**). En este caso la mayor temperatura actuaría también de forma desfavorable, facilitando los procesos de terminación de cadena.

Así, los resultados obtenidos indican que a la temperatura de 100°C se produce un compromiso entre los distintos factores que lleva a conversiones intermedias pero con los máximos pesos moleculares, confirmandose que esta temperatura es la idónea para los objetivos propuestos.

El análisis del contenido de cloro en función de la temperatura (**figura 18**) no presenta un mínimo para el valor de 100°C, como cabría esperar si el porcentaje de halógeno dependiera exclusivamente del PM del polímero, lo cual parece indicar, que existe una dependencia de la temperatura con el mecanismo que introduce el halógeno en la cadena polimérica. De esta forma, puede observarse que los polímeros obtenidos a 80°C poseen un menor porcentaje de moléculas con extremos clorados, para ambas relaciones Zn/Al.

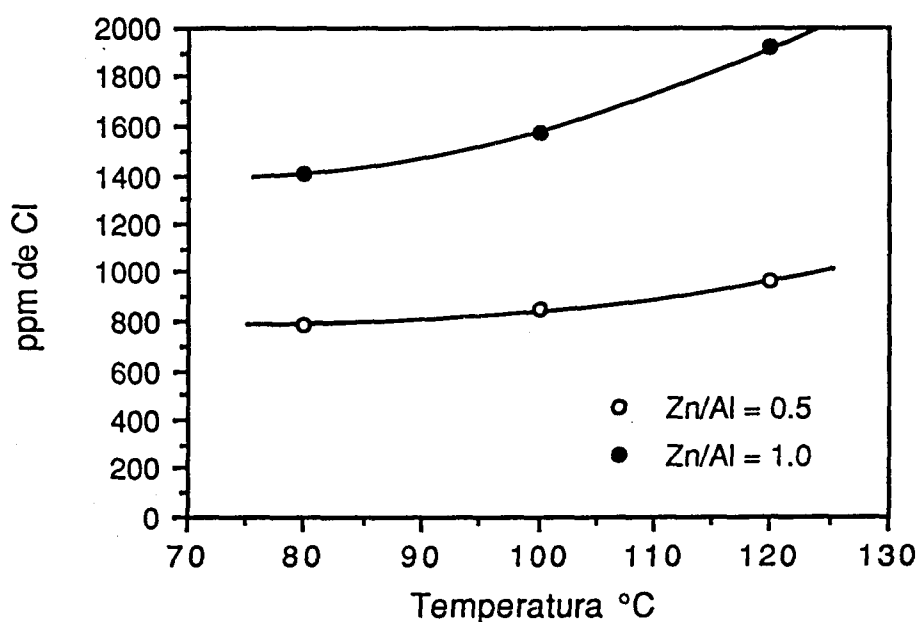


Figura 18 - Proporción de cloro en función de la temperatura de reacción para la fracción insoluble obtenida con relaciones Zn/Al = 0.5 y 1.0

Resultados y discusión: Homopolimerización

Si consideramos la evolución del peso molecular del polímero atáctico en función de la temperatura (**figura 19**), se observa que mientras que para $Zn/Al = 0.5$ el \bar{M}_n varía sólo ligeramente, para $Zn/Al = 1.0$, éste muestra un claro descenso, demostrando en este caso, que las fracciones de bajo PM predominan a medida que aumenta la temperatura.

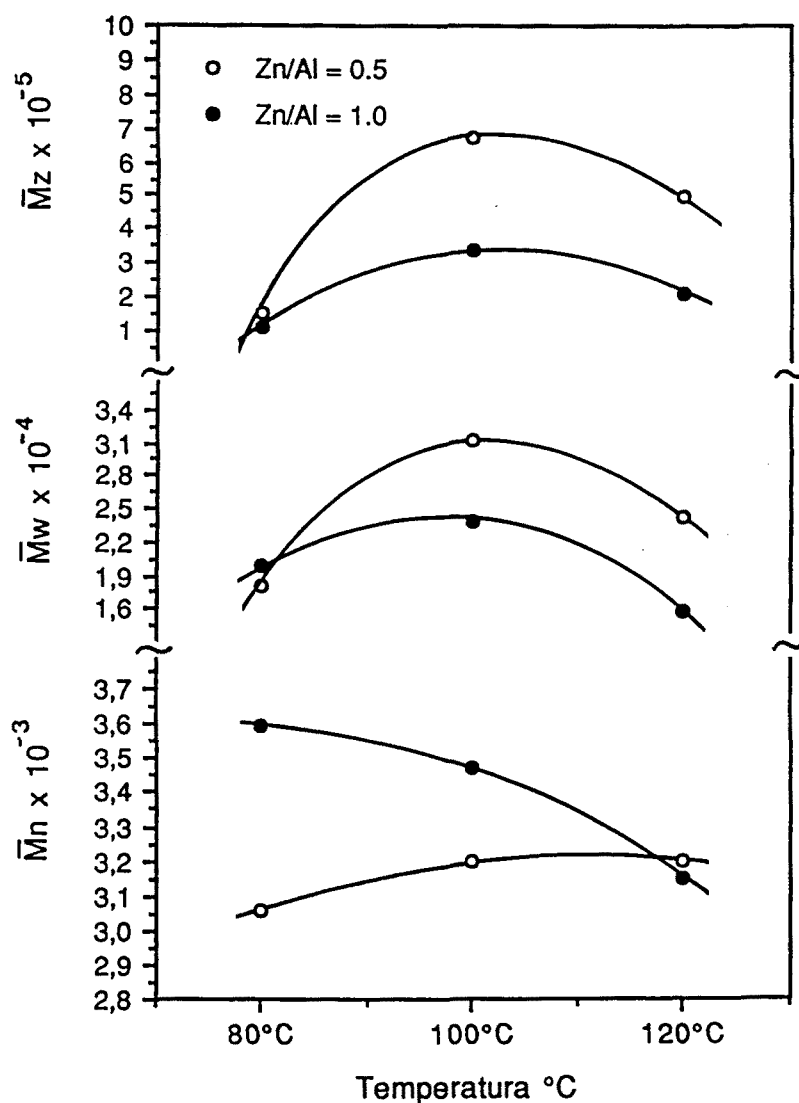


Figura 19 - Representación de los distintos pesos moleculares promedio en función de la temperatura para la fracción soluble del polímero obtenido con las relaciones $Zn/Al = 0.5$ y 1.0 .

En ambos casos se observa una mayor proporción de las fracciones de mayor PM en el polímero preparado a 100°C, apoyando las consideraciones realizadas anteriormente para la fracción insoluble.

Puesta de manifiesto la conveniencia de trabajar a 100°C y debido a que en los resultados obtenidos hasta ahora, la relación $Zn/Al = 0.5$ parece tener un comportamiento peculiar, pareció interesante estudiar la evolución de la conversión de polímero en función del tiempo y de la temperatura para esta relación Zn/Al .

Los resultados de esta experiencia **figura 20**, indican que, salvo por una cinética algo más lenta, la evolución es muy semejante a la seguida en el caso de la relación $Zn/Al = 1.0$ (**figura 1**, pagina 20). Esto parece implicar que, dentro de este intervalo de relaciones Zn/Al , los mecanismos de polimerización no experimentan grandes cambios.

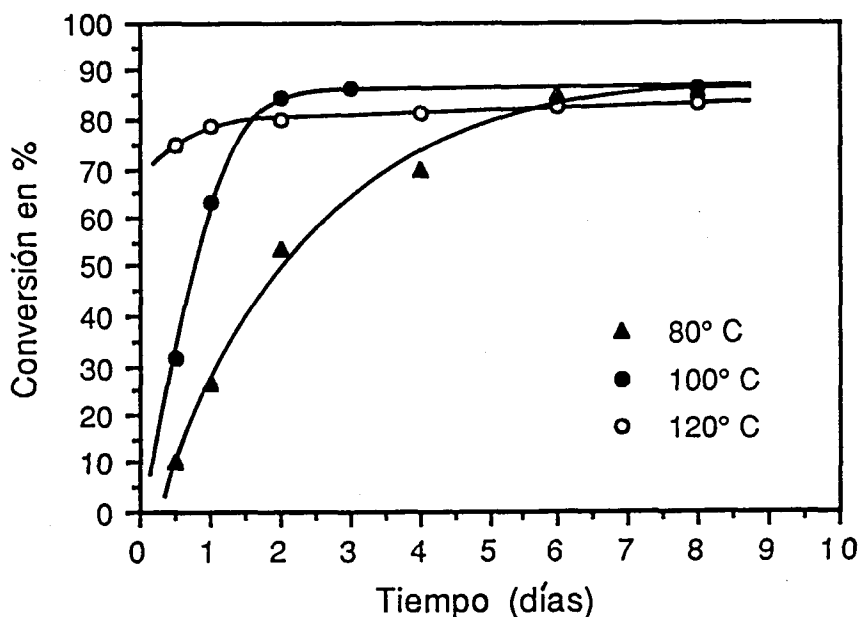


Figura 20 - Evolución de la conversión global de polímero con el tiempo y para las distintas temperaturas. Condiciones Mon/Inic. 100/1; $Zn/Al = 0.5$ y 100°C.

Resultados y discusión: Homopolimerización

La conversión de las respectivas fracciones insolubles también seguía una evolución similar a la observada para la relación $Zn/Al = 1.0$ descendiendo con la temperatura (63.7% a 80°C, 50.8% a 100°C y 47.8% a 120°C), si bien en todos los casos los grados de conversión eran mayores.

En este punto del estudio de la polimerización, con vistas a obtener nuevas evidencias sobre los mecanismos involucrados, se pensó en variar la relación monómero/iniciador y realizar un estudio paralelo en función del tiempo y la relación Zn/Al que permitiera la comparación con los resultados obtenidos.

Las experiencias llevadas a cabo hasta ahora, han sido realizadas con la proporción monómero/iniciador 100/1, mientras que los nuevos ensayos se realizaron con la relación 200/1, lo que supone, para la misma cantidad de monómero y disolvente, sólo la mitad de las sustancias precursoras de los iniciadores (AIP y $ZnCl_2$)

Esta reducción de la cantidad de iniciadores es de esperar que se traduzca en una menor concentración de especies activas, resultando un posible cambio en el porcentaje de participación de los distintos mecanismos debido a sus distintas cinéticas.

El primer ensayo realizado consistió en observar la evolución de la conversión global (fracción soluble + insoluble) y la de fracción insoluble en función del tiempo, con la relación $Zn/Al = 1.0$ y con la nueva relación monómero-iniciador.

Los resultados obtenidos, comparados con los correspondientes para la proporción molar mon/inc. 100/1, se representan en la **figura 21**.

Como puede verse, la conversión global del polímero para la relación mon/inc. 200/1, sigue, según era de esperar, una cinética más lenta alcanzándose sin embargo, niveles de conversión mayores a los obtenidos con la relación 100/1.

Esta mayor conversión, como puede observarse de la comparación entre las fracciones insolubles, representadas en la misma figura, no es debida a una mayor formación de polímero isotáctico sino a un incremento en la producción de fracción atáctica soluble. Esto implica asimismo, una disminución de la proporción de la

fracción oligomérica lo que parece indicar que para la relación mon/inic. 200/1, el mecanismo que conduce a la formación de la fracción soluble está más favorecido.

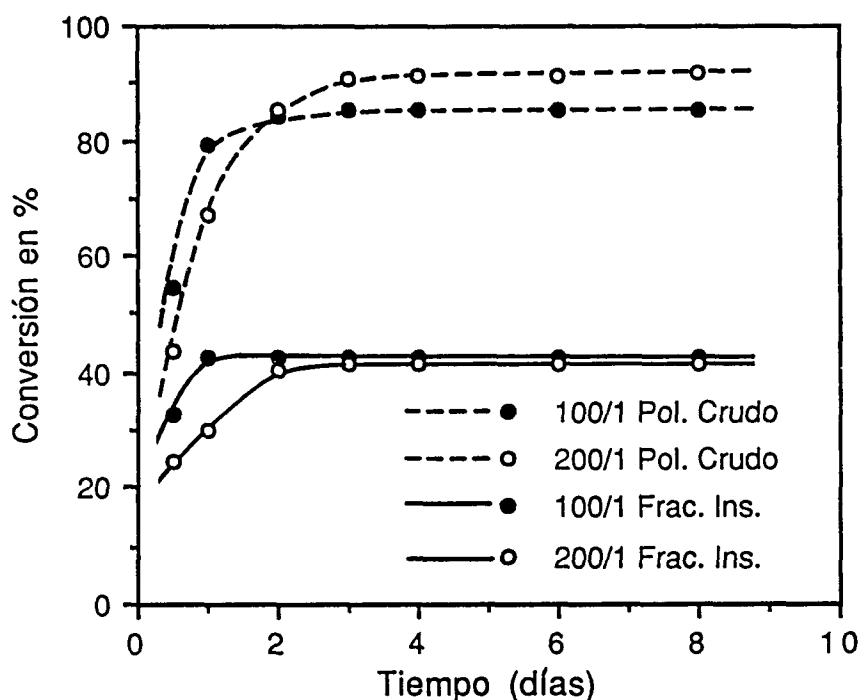


Figura 21 - Conversiones de fracción global (soluble + insoluble) y de fracción insoluble en función del tiempo para las relaciones mon/inic. 100/1 y 200/1. Condiciones: Zn/Al = 1.0 y 100°C.

Si se compara la conversión global de polímero para las dos relaciones mon/inic. en función de la relación Zn/Al, en condiciones de conversión total del monómero (8 días de reacción) (**figura 22**), se puede comprobar que la evolución seguida es totalmente paralela. Para ambos casos las conversiones son bajas para relaciones Zn/Al menores que 0.5, alcanzándose para este punto un valor máximo que va descendiendo ligeramente para valores superiores.

Una observación interesante, es el hecho de que en todas las relaciones Zn/Al se mantiene que la conversión para la relación mon/inic 200/1 es más alta que

Resultados y discusión: Homopolimerización

para la relación mon/inic 100/1, ésto hace pensar que la observación realizada para la proporción $\text{Zn/Al} = 1.0$, en el sentido de que la mayor conversión se debía a un mayor porcentaje de fracción atáctica, es una constante para cualquier relación Zn/Al .

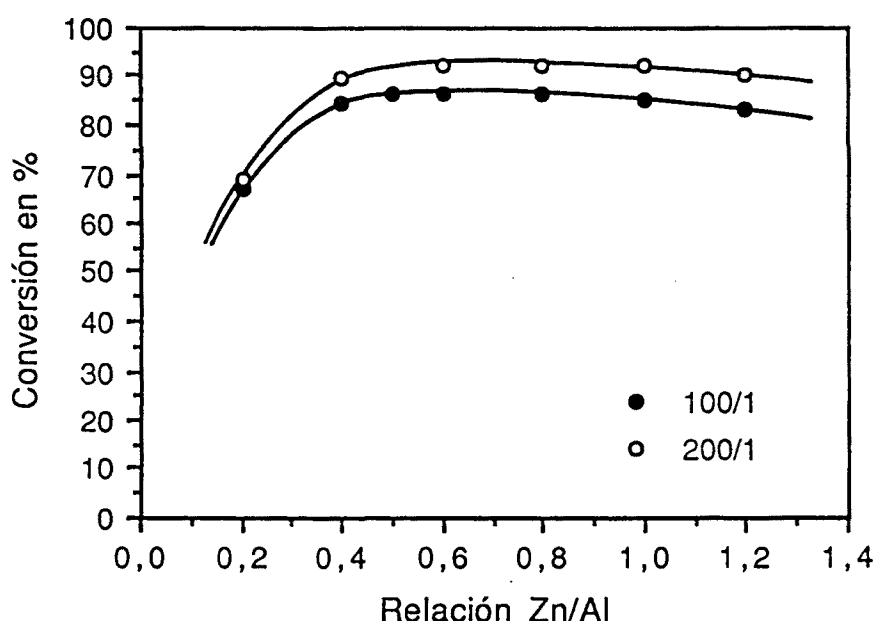


Figura 22 - Conversión total de polímero para las relaciones Mon/Inic. 100/1 y 200/1 en función de la relación Zn/Al . a 8 días de reacción y 100°C

La representación de las conversiones en fracción soluble, insoluble y oligomérica para cada relación Zn/Al , se da en la **figura 23**.

Como puede observarse, los comportamientos seguidos por las tres fracciones, son semejantes a los encontrados para la relación mon/inc. 100/1 (**figura 5**, página 27), sobre todo por lo que se refiere a las fracciones soluble y oligomérica. La fracción insoluble, sin embargo, si bien continua presentando un máximo de conversión para valores de Zn/Al cercanos a 0,5, disminuye de forma mucho menos acusada para valores superiores a éste.

Del análisis de la fracción oligomérica, se desprenden las mismas conclusiones comentadas anteriormente en la página 28, es decir, un alto porcentaje de esta fracción para proporciones bajas de cinc, que va disminuyendo rápidamente hasta alcanzar un mínimo para el valor de $Zn/Al = 0.5$. En este caso sin embargo, la proporción de fracción oligomérica a partir de la relación $Zn/Al = 0.5$ es inferior a la encontrada para la relación mon/inc. 100/1. También se puede observar que a partir de la relación $Zn/Al = 1.0$ la proporción de oligómeros, que se mantenía constante desde la relación $Zn/Al = 0.5$, comienza a aumentar lentamente.

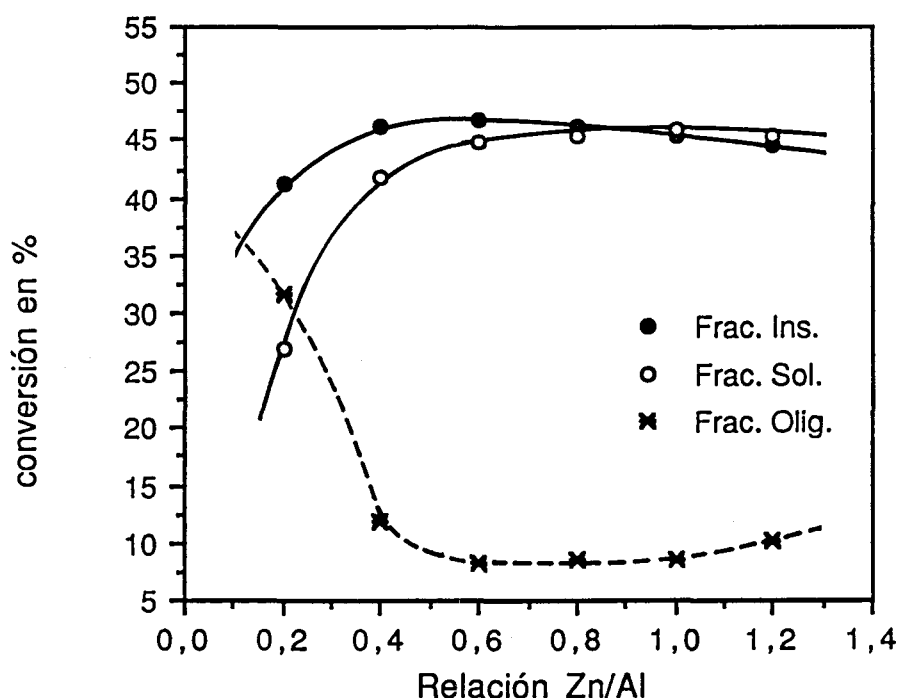


Figura 23 - Evolución de las fracciones soluble, insoluble y oligomérica en función de la relación Zn/Al para la relación mon/inc. 200/1 a 8 días de reacción y 100°C.

En la **figura 24** se comparan separadamente las conversiones de la fracción soluble e insoluble para las experiencias realizadas con la relación mon/inic. 100/1 y 200/1, observándose las diferencias indicadas anteriormente y que se discuten a continuación.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Si analizamos las conversiones de polímero atáctico, podemos comprobar que, salvo para la relación $Zn/Al = 0.2$, para todos los demás valores el porcentaje de esta fracción para la relación 200/1, es superior al obtenido para la relación 100/1.

Para esta fracción atáctica también se observa que mientras que para la relación mon/inic. 100/1 su proporción va aumentando progresivamente al aumentar la cantidad de cinc, cuando se trabaja con la relación mon/inic. 200/1, este aumento es rápido por debajo de la relación $Zn/Al = 0.5$, alcanzando en este punto un máximo de conversión que se mantiene constante para valores superiores.

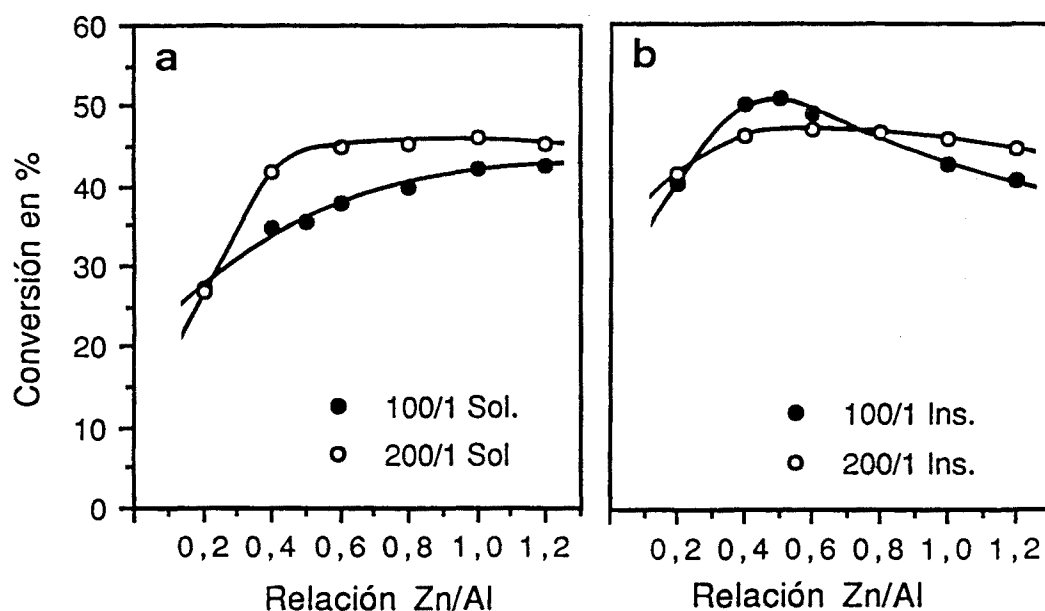


Figura 24 - Conversión de las fracciones soluble (a) e insoluble (b), para las distintas relaciones monómero/iniciador en función de la relación Zn/Al a 8 días y $100^{\circ}C$.

Si comparamos la evolución de la conversión de la fracción de polímero isotáctico, se puede comprobar que cuando se trabaja con la relación mon/inic. 100/1, se observa claramente un máximo a $Zn/Al \sim 0.5$, que no aparece de forma tan pronunciada con la relación mon/inic. 200/1. Además, en el intervalo comprendido

entre Zn/Al ~ 0.3 y 0.7 la conversión de polímero isotáctico para la relación 100/1 es superior a la obtenida para la relación 200/1.

Estos resultados indican que, a diferencia de lo que ocurre para la relación mon/inic 100/1, para la relación 200/1 a partir de la relación Zn/Al = 0.5 la conversión de fracción soluble e insoluble se mantiene prácticamente constante y del mismo orden, de forma que el polímero crudo está constituido por un $\sim 50\%$ de ambas fracciones. Esto indica que en condiciones en las que existe menor proporción de especies activas y una mayor dilución que hace que las cinéticas sean más lentas, no se producen de forma tan acusada los fenómenos de competencia que ocurrían para la relación mon/inic 100/1, llegándose de forma suave a una situación de equilibrio entre los dos mecanismos.

La evolución de los pesos moleculares de la fracción insoluble, basada en el análisis de las correspondientes viscosidades (**figura 25**) muestra que, en ambos

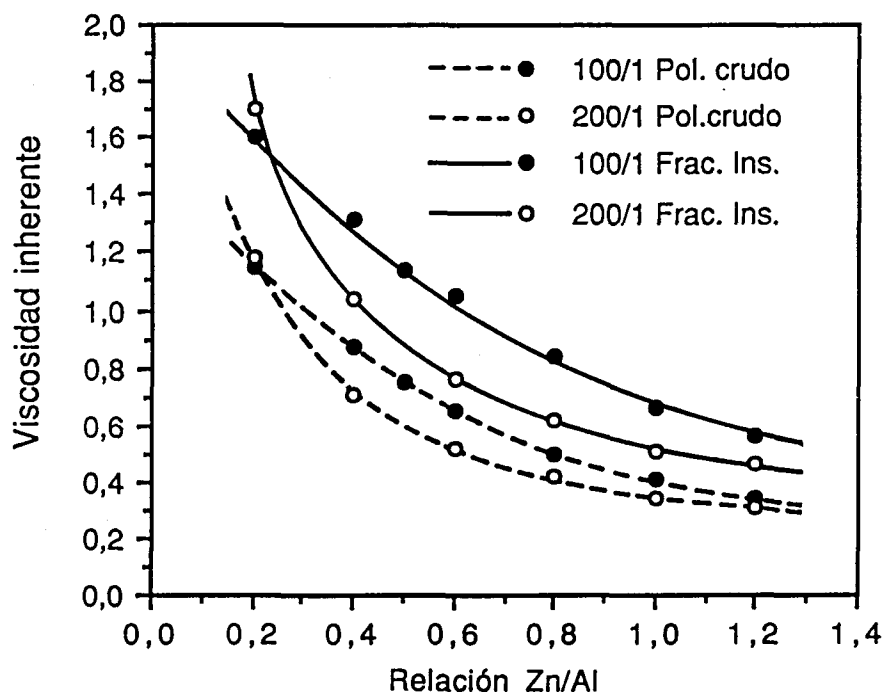


Figura 25 - Viscosidad inherente de los polímeros crudo y fracción insoluble para las relaciones mon/inic. 100/1 y 200/1 en función de la relación Zn/Al. (T^a 100°C)

Resultados y discusión: Homopolimerización

casos el PM disminuye a medida que aumenta la proporción de cinc. Sin embargo, como puede observarse, el polímero obtenido para la relación mon/inic 200/1 posee pesos moleculares inferiores que los polímeros obtenidos con la relación 100/1.

Este comportamiento parece concordar con el seguido en el ensayo realizado con la relación mon/inic. 100/1 a la temperatura de 80°C (**figura 17**, página 42), desprendiéndose que, efectivamente cuando se producen cinéticas más lentas, ya sea por una menor temperatura o por una mayor dilución de las especies activas, disminuye la relación entre la velocidad de la etapa de propagación y la de la de terminación, llegándose de forma general a pesos moleculares más bajos.

El análisis por cromatografía de exclusión de las fracciones solubles, mostró un cambio en la distribución de las distintas fracciones moleculares en función de la concentración de cinc. La evolución de los distintos pesos moleculares promedio en número se representa en la **figura 26**.

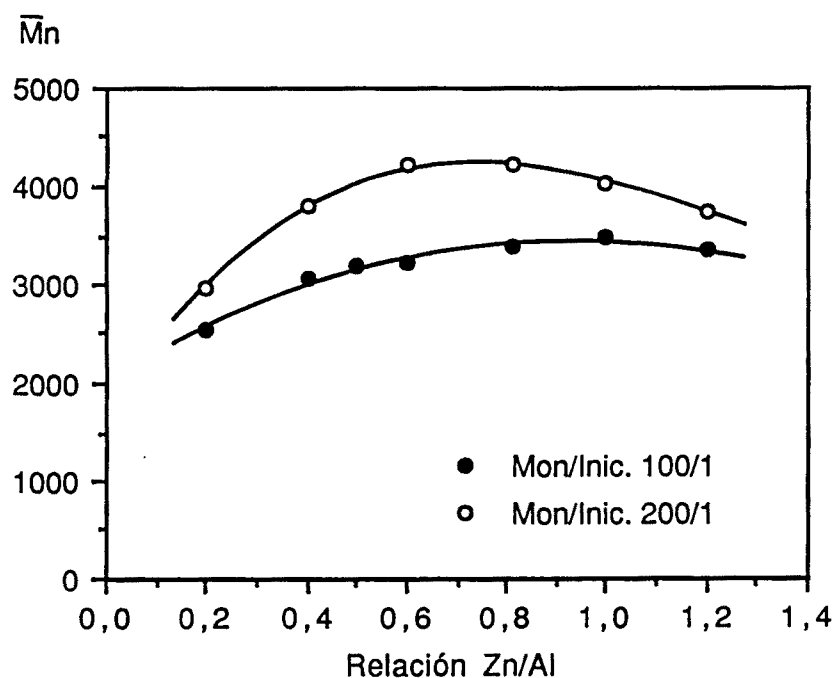


Figura 26 - Evolución de \bar{M}_n en función de la relación Zn/Al para las distintas relaciones monómero/iniciador.

Como puede comprobarse el \bar{M}_n va aumentando lentamente con la proporción de cinc, hasta llegar a un valor para el cual se alcanza un máximo y a partir del que empieza a descender nuevamente. Este descenso, que para la relación mon/iniciador 100/1 se inicia a partir de la relación Zn/Al = 1.0, comienza a valores menores (Zn/Al 0.6-0.8) en el caso de la relación 200/1. Este aumento en el \bar{M}_n se puede explicar en función de una mayor proporción de las fracciones de elevado peso molecular respecto a las de bajo PM, comportamiento que puede verse de forma gráfica en la comparación de las distintas distribuciones obtenidas para el caso de la relación mon/inic 100/1 mostrada en la **figura 27**:

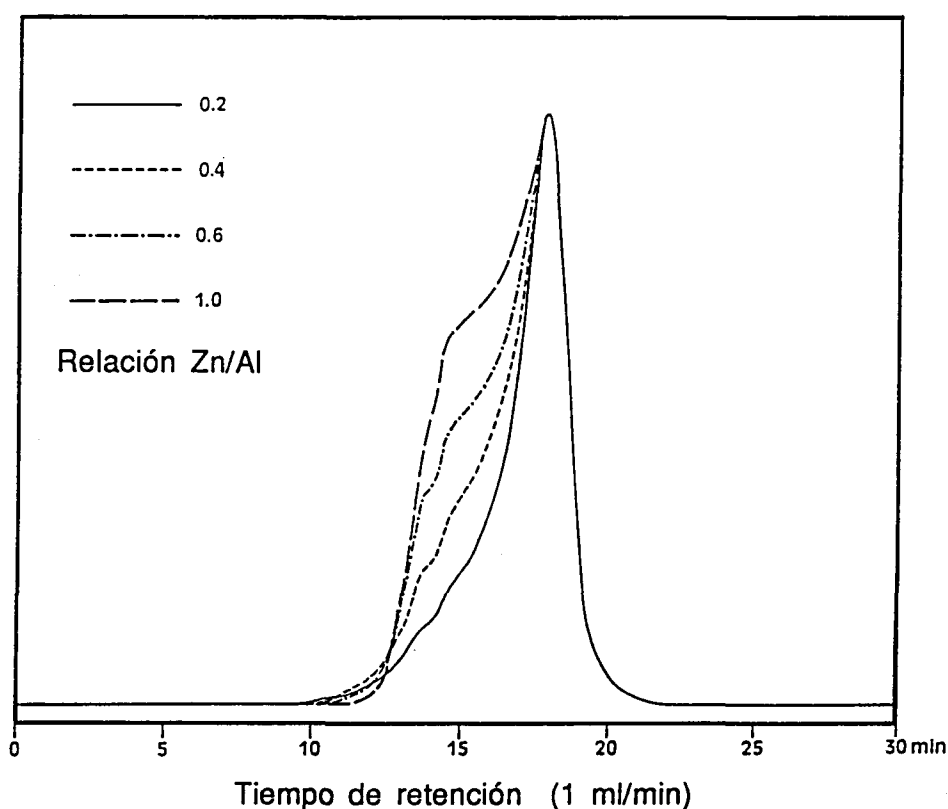


Figura 27 - Evolución de las distribuciones de peso molecular obtenidas por cromatografía de exclusión en función de la relación Zn/Al para la relación mon/inic 100/1.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Si consideramos la evolución de \bar{M}_z (figura 28), que representa cualitativamente las fracciones de elevado PM, observamos que la proporción de éstas disminuye con la relación Zn/Al produciéndose en ambos casos un descenso más pronunciado alrededor de la relación Zn/Al = 0.5. Esta observación es relevante ya que podemos suponer que este pequeño porcentaje de polímero de elevado PM presente en la fracción soluble, corresponde a una porción de polímero isotáctico que se encuentra en esta fracción como resultado de la presencia de irregularidades en su estructura que actúan aumentando su solubilidad.

Esta suposición parece confirmarse por el hecho de que el análisis por RMN de ^{13}C de las distintas fracciones solubles demuestra que, para relaciones inferiores a Zn/Al = 0.5, la proporción de irregularidades en la cadena polimérica es muy elevada. De ello se desprende que la proporción de esta fracción dentro del polímero atáctico nos da una idea del porcentaje de irregularidades para cada relación Zn/Al.

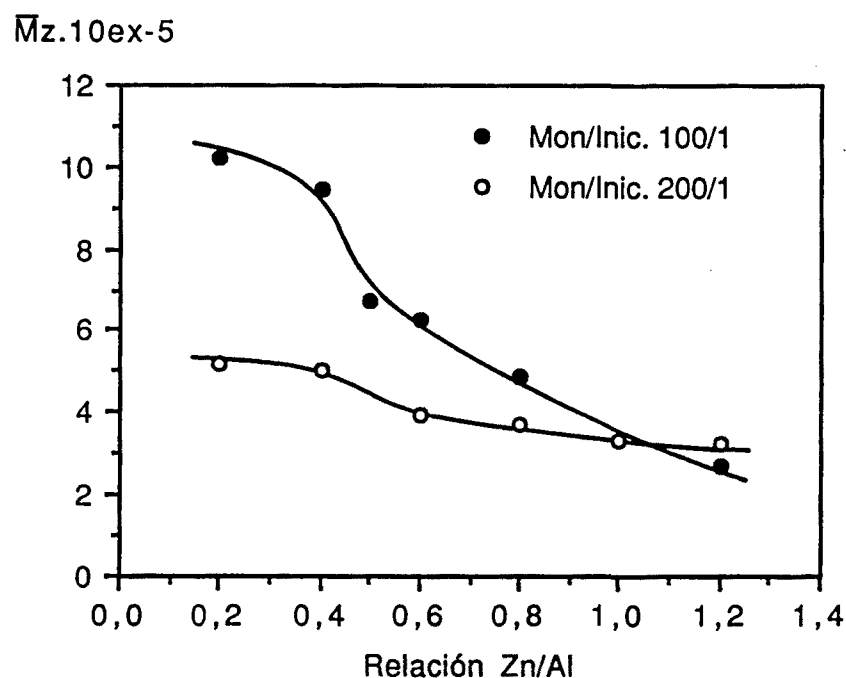


Figura 28 - Evolución de \bar{M}_z en función de la relación Zn/Al para las distintas relaciones monómero/iniciador.

Por último, si analizamos la evolución del contenido de cloro en función de la relación Zn/Al para la relación mon/inic.100/1 (**figura 29**), observamos que, tanto para la fracción soluble como para la insoluble, el contenido de cloro aumenta linealmente con la proporción de cinc.

En el caso de la fracción insoluble el aumento de la proporción de cloro puede atribuirse, al menos en parte, a la disminución del peso molecular a medida que incrementamos la relación Zn/Al (**figura 25**, página 51). Sin embargo, para el caso de la fracción soluble, los pesos moleculares promedios en número van aumentando ligeramente con esta relación (**figura 26**, página 52), por lo que sería de esperar una ligera disminución del contenido de cloro.

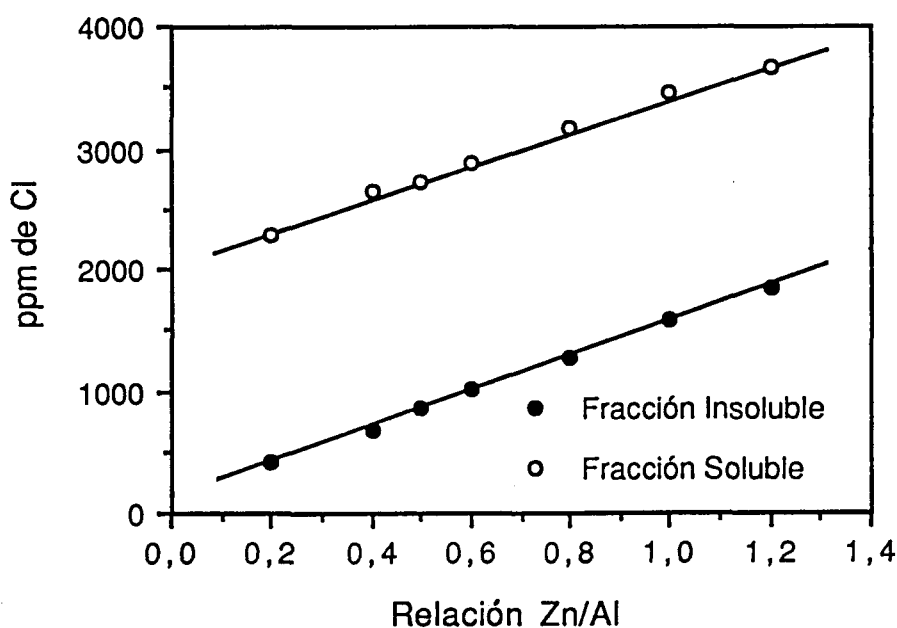


Figura 29 - Contenido de cloro para la fracción soluble e insoluble en función de la relación Zn/Al para los polímeros obtenidos con la relación mon/inic. 100/1.

La representación de la **figura 29**, por el contrario, muestra un fuerte incremento del contenido en halógeno al aumentar la proporción cloruro de cinc. Este

Resultados y discusión: Homopolimerización

comportamiento, teniendo en cuenta las consideraciones realizadas anteriormente, sólo se puede atribuir a un incremento en el número de cadenas terminadas en cloro, y puesto que, como ya se ha comentado (**figura 27**, página 53), el incremento en el \overline{M}_n es debido al mayor porcentaje de la fracción de alto peso molecular, puede concluirse que es esta fracción la que presenta un mayor número de cadenas con terminación en cloro.

Los resultados obtenidos hasta ahora en las distintas experiencias, parecen poner de manifiesto que existen varios mecanismos paralelos que conducen respectivamente a las fracciones soluble, insoluble y oligomérica.

También puede observarse que la competencia entre los distintos procesos de polimerización parece estar directamente influenciada por la cantidad de cloruro de cinc presente en el medio. Es por esta razón, que pareció interesante realizar una estimación cualitativa de la velocidad relativa con la que se producen las distintas fracciones.

Con este fin se realizó una experiencia en la que se llevó a cabo la polimerización del FGE con la relación monómero iniciador 100/1 a 100°C y distintas relaciones Zn/Al, estudiando los resultados a las cuatro horas de reacción. En este punto puede considerarse que el grado de conversión del monómero es todavía muy bajo por lo que pueden despreciarse los efectos de competencia entre los distintos mecanismos.

El análisis de los resultados se llevó a cabo por una parte precipitando alícuotas de la mezcla de polimerización en diclorometano y analizando la fracción soluble por cromatografía de exclusión y por otra, sometiendo otras alícuotas de la mezcla al proceso de precipitación y fraccionamiento utilizado para la preparación de los distintos polímeros.

Los resultados obtenidos por SEC, que se recogen en la **figura 30**, muestran, junto al pico mayoritario correspondiente al fenilglicidiléter sin reaccionar (**1**), una distribución de pesos moleculares que presenta tres zonas claramente diferenciadas. La región designada como **2**, en todos los casos es la que presenta una mayor intensidad y corresponde a productos oligoméricos de muy bajo peso molecular pudiéndose diferenciar entre dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.

La región designada como 3, presenta una intensidad menor e incluye los polímeros de pesos moleculares comprendidos entre 10^3 y 10^5 , presentando una distribución más o menos uniforme. Por último, la región correspondiente a las fracciones de elevado peso molecular (4) es prácticamente despreciable en todos los casos excepto para relaciones bajas de Zn/Al.

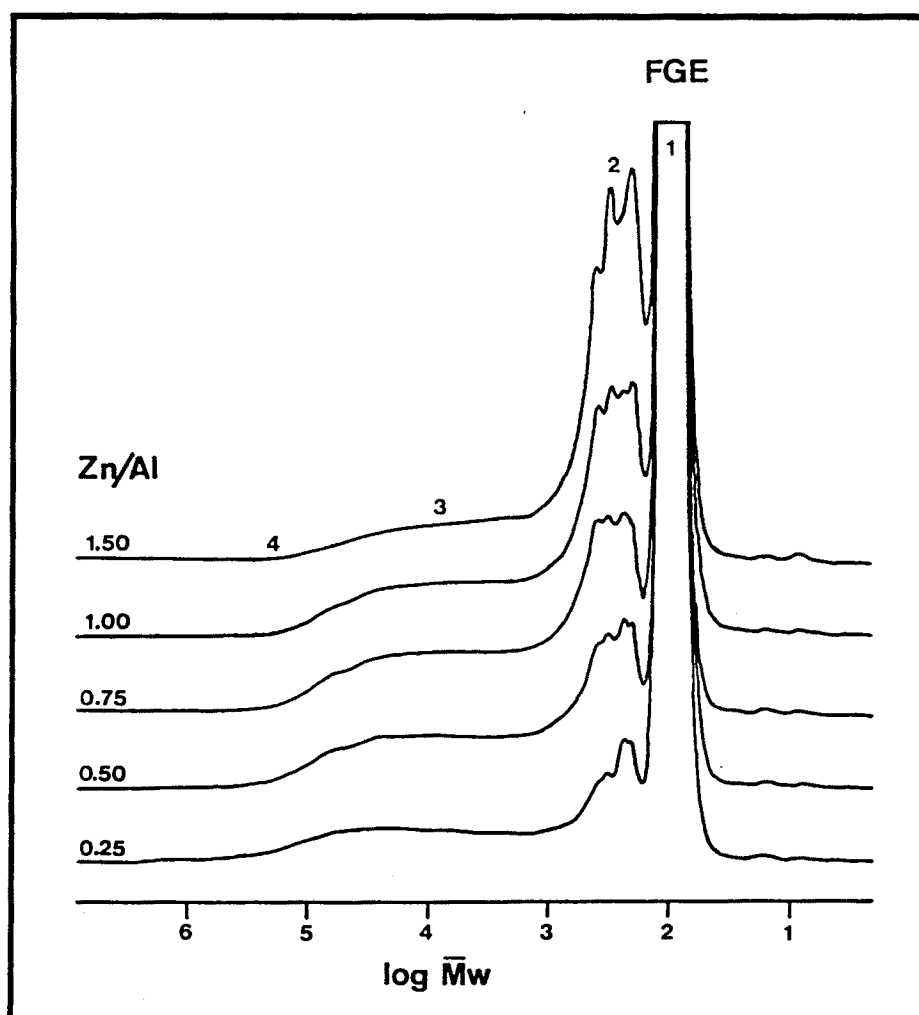


Figura 30.- Curvas de distribución de pesos moleculares, para la mezcla de polimerización obtenida con la relación mon/inic. 100/1 y distintas relaciones Zn/Al a 100°C y 4 h de reacción. (disolvente: diclorometano)

Resultados y discusión: Homopolimerización

Si se estudia la evolución de las distintas fracciones se puede comprobar que el mecanismo predominante, en los primeros momentos de la polimerización, es el que lleva a oligómeros de bajo peso molecular. La formación de dichos oligómeros está directamente relacionada con la proporción de cloruro de cinc presente en el medio, aumentando considerablemente al incrementarse ésta.

La fracción polimérica que correspondería a la fracción soluble (regiones 3 y 4) no parece presentar ninguna evolución significativa exceptuando un ligero aumento de las fracciones de alto peso molecular para relaciones Zn/Al bajas.

El segundo de los análisis realizados, cuyos resultados se recogen en la **figura 31**, consistió en comparar la conversión de las fracciones soluble e insoluble a las cuatro horas del inicio de la polimerización.

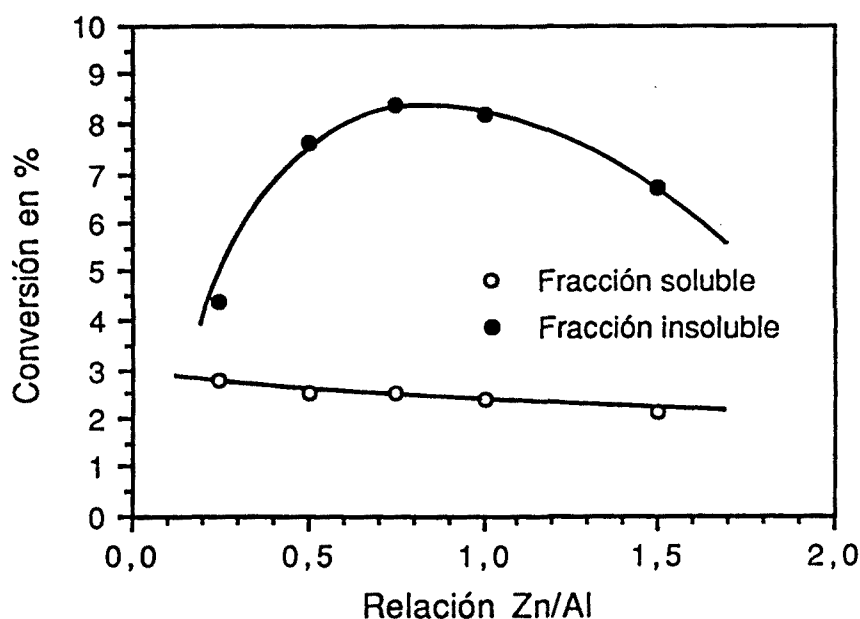


Figura 31.- Conversión de las fracciones soluble e insoluble del PFGE a las 4 h de reacción en función de la relación Zn/Al. (condiciones: Rel mon/inic. 100/1 y 100°C)

En esta figura se puede observar que la mayor conversión en fracción insoluble se produce con relaciones Zn/Al comprendidas entre 0.5 y 1.0. Además, en

todos los casos la conversión en fracción insoluble es muy superior a la de la soluble. Por otra parte, la presencia desde los primeros momentos de la polimerización de cantidades apreciables de dicha fracción, indica que las especies que dan lugar al mecanismo coordinativo estereoselectivo se forman rápidamente.

De los resultados de los dos análisis efectuados se desprende que, en los primeros momentos de la polimerización predominan básicamente los mecanismos que conducen a las fracciones oligomérica e insoluble, de lo que se deduce que la fracción soluble del PFGE se genera mayoritariamente bien avanzada la polimerización.

Algunos de los estudios citados en la literatura coinciden en asignar un papel importante a la presencia, como coiniciadores, de agua u otros dadores protónicos. Así son conocidos como excelentes catalizadores de coordinación los sistemas ZnEt₂-H₂O, ZnEt₂-MeOH, AlEt₃-H₂O, etc^{39,41,102}, donde el agua parece actuar produciendo, a través de una hidrólisis parcial, especies polinucleares con puentes óxido y radicales orgánicos⁶⁹ con estructura definida, que ha podido ser determinada en algunos casos⁵⁸.

También en el caso de los alcóxidos metálicos existen referencias^{103,104} que indican que pequeñas cantidades de agua actúan incrementando el rendimiento de la fracción cristalina del polímero, si bien con conversiones generalmente bajas y sin que se conozca el mecanismo implicado.

Estos resultados fueron comprobados realizando varias experiencias con el sistema AIP-H₂O con las relaciones mon/iniciador 100/1 y 200/1. En ambos casos se obtuvieron conversiones de polímero superiores a las obtenidas con el AIP solo, observándose la formación de una pequeña fracción cristalina de elevado peso molecular.

A pesar de la mejora relativa observada, ésta dista mucho de los resultados obtenidos con el sistema AIP-ZnCl₂, por lo que la mezcla AIP-H₂O debe descartarse como iniciador de alta efectividad.

Sin embargo, puesto que no existen referencias que estudien la influencia de compuestos dadores protónicos sobre el sistema iniciador AIP/ZnCl₂, se decidió

Resultados y discusión: Homopolimerización

ensayar el comportamiento de éste en presencia de H₂O, t-BuOH, PhOH y AcOH al polimerizar el FGE utilizando las relaciones: mon/AIP = 100/1 y 200/1, dador protónico/AIP = 1.0 y Zn/Al = 1.0.

En todas las experiencias (salvo para el caso del AcOH en que fue algo menor) se obtuvieron conversiones similares o algo superiores a las obtenidas en ausencia de los dadores protónicos, formándose un polímero de apariencia también similar.

Esto parece indicar, que la presencia de estas sustancias de carácter ácido, no posee un efecto destructivo sobre el sistema iniciador en las proporciones utilizadas, lo cual parece lógico sobre todo en el caso de los alcoholes y el fenol, en los que cabe suponer que se produce un intercambio entre algunos de los grupos isopropóxido y los compuestos hidroxílicos introducidos¹⁰⁵, modificación que sólo puede variar ligeramente la actividad del nuevo alcóxido mixto formado.

En ese sentido, se decidió realizar un estudio más detallado de la polimerización inducida por el sistema iniciador ternario AIP-ZnCl₂-H₂O, que es el que podía presentar una mayor singularidad entre los estudiados anteriormente. Las distintas experiencias se realizaron con la relación mon/inic 100/1 y con las relaciones Zn/Al 0.5 y 1.0, intervalo que comprende las proporciones que han demostrado poseer mayor efectividad en el sistema de polimerización binario.

Las proporciones de agua utilizadas respecto al AIP fueron, agua/Al = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0, no extendiendo el estudio más allá por considerar que la relación agua/Al = 3.0 supone el límite teórico, debido a que para esa relación existe una molécula de agua por cada grupo isopropóxido del AIP, lo que produciría la total hidrólisis de éste para dar óxidos/hidróxidos de aluminio, los cuales se han descrito como de baja actividad en la polimerización de epóxidos⁴⁴.

Cuando se comparó la evolución de la conversión global de polímero con el tiempo para las distintas relaciones agua/Al (**figura 32**), se comprobó que para las relaciones menores o iguales a 1.0 el comportamiento era similar al de la polimerización en ausencia de agua, obteniéndose conversiones y velocidades de polimerización parecidas.

Para relaciones agua/Al superiores, la conversión descendía notablemente y la polimerización seguía una cinética más lenta, indicando, para estas proporciones, un grado excesivo de hidrólisis que lleva a la desaparición de parte de las especies activas.

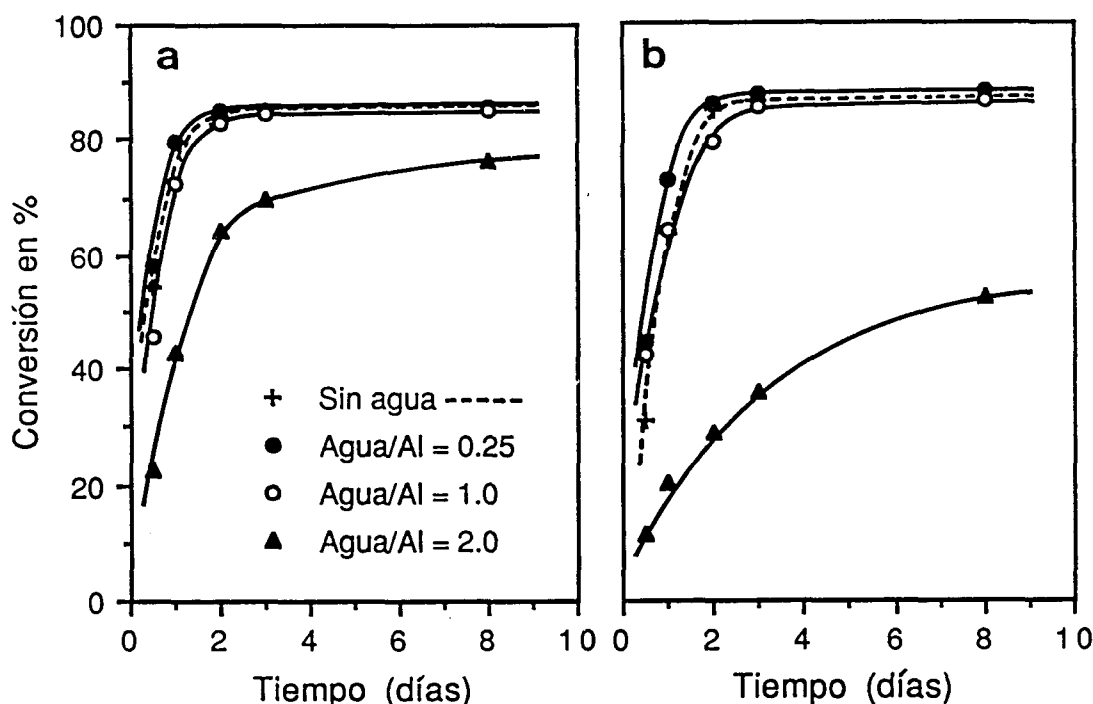


Figura 32 - Conversión global de polímero en función del tiempo para las distintas relaciones molares agua/Al. Condiciones Mon/Inic. 100/1, 100°C, a) Zn/Al = 0.5 y b) Zn/Al = 1.0.

Si analizamos la conversión total en función de la relación agua/Al a los 8 días de reacción, representada en la **figura 33**, se puede comprobar que se mantiene más o menos constante para valores inferiores o iguales a 1.0 (para la relación Zn/Al = 0.5) y a 1.5 (para la relación Zn/Al = 1.0), produciéndose un descenso en la conversión para valores superiores, descenso que es especialmente acusado para la relación Zn/Al = 0.5.

Resultados y discusión: Homopolimerización

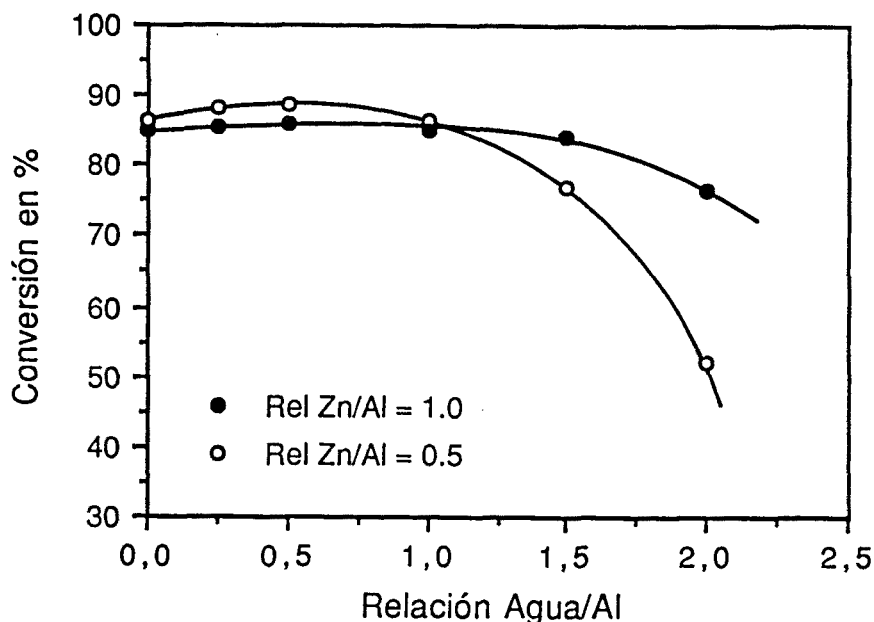
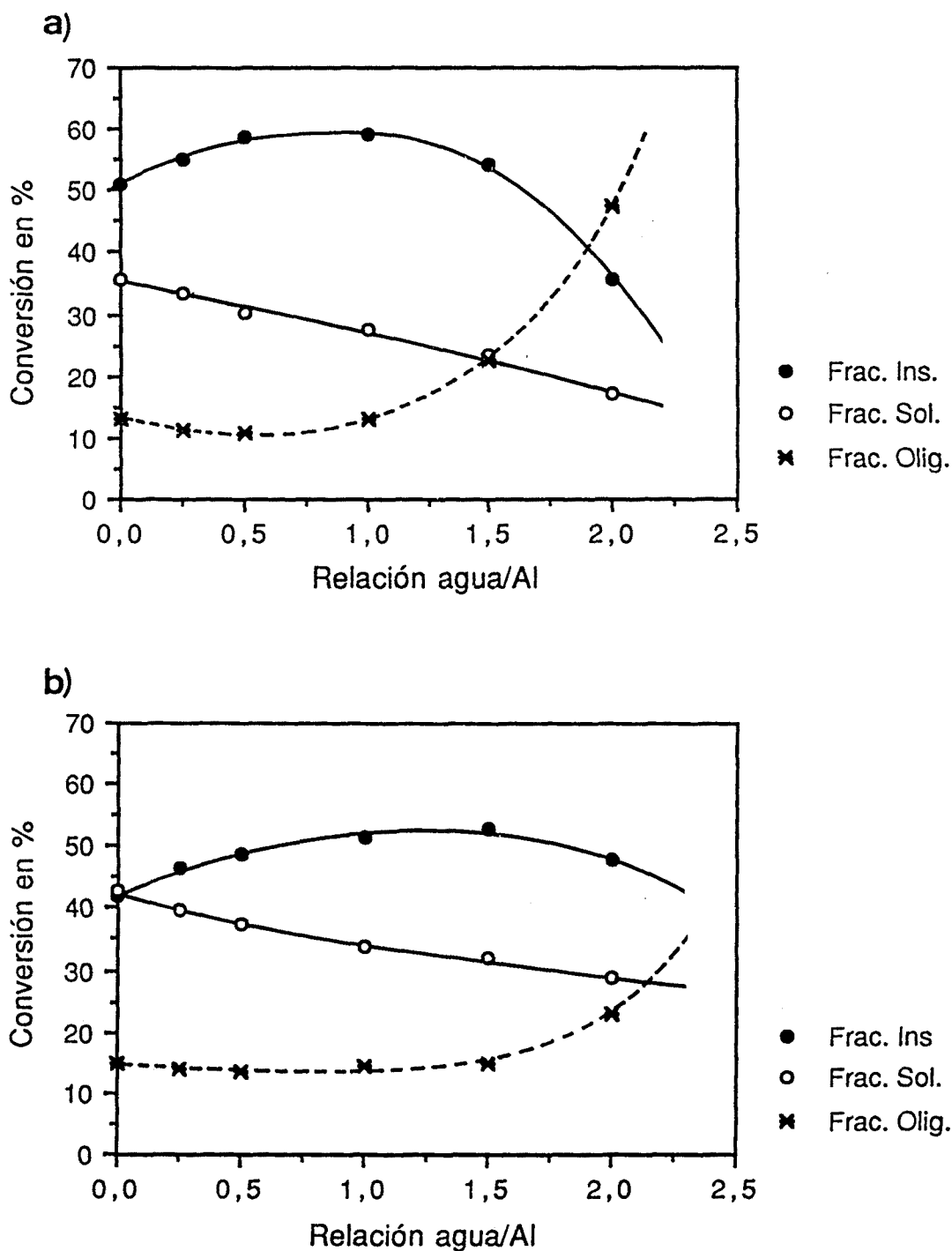


Figura 33 - Conversión total de polímero en función de la relación molar agua/Al a los 8 días de reacción. Condiciones: mon/inic 100/1, Zn/Al 0.5 y 1.0 y 100°C.

La conversión de las fracciones insoluble, soluble y oligomérica, para cada una de las relaciones Zn/Al, en función de la proporción de agua, se representa en las **figuras 34 y 35**.

Como puede verse, en ambos casos la conversión en fracción insoluble va aumentando al incrementar la proporción de agua hasta llegar a un determinado valor a partir del cual pequeños incrementos de agua suponen un importante descenso en la conversión de esta fracción. La relación para la cual, una vez superada, empieza a disminuir la formación de polímero isotáctico, es distinta para cada relación Zn/Al; así mientras que para Zn/Al = 0.5 este descenso se produce a partir de las relaciones agua/Al ~ 1.0, para Zn/Al = 1.0, éste puede considerarse que se produce por encima de la relación agua/Al = 1.5.



Figuras 34 y 35 - Conversión de la fracción soluble, insoluble y oligomérica en función de la proporción de agua. a) $Zn/Al = 0.5$ y b) $Zn/Al = 1.0$.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Este comportamiento parece indicar que, en presencia de una mayor proporción de cinc, el efecto negativo del exceso de agua se manifiesta sólo para mayores concentraciones de ésta y de forma menos acentuada, posiblemente debido a que el cloruro de cinc en exceso entra en competencia dando hidróxidos e hidroxicloruros que evitan de alguna manera el proceso de hidrólisis del AIP.

Si analizamos la evolución de la fracción soluble, el comportamiento es paralelo en ambos casos, disminuyendo de forma proporcional a medida que aumentamos la relación agua/Al. Podemos pues concluir que, el efecto de la adición de cantidades moderadas de agua al medio de reacción, actúa en detrimento del mecanismo que conduce a la formación de la fracción atáctica, produciéndose consecuentemente un predominio del mecanismo estereoselectivo.

Por último, el aumento en la conversión de las fracciones oligoméricas, a partir de las mismas relaciones agua/Al para las que se ha observado anteriormente que disminuía la fracción insoluble, nos indica claramente que a partir de estos puntos se produce una hidrólisis importante que conduce a la destrucción de parte de las especies regio y estereoregularmente activas en favor de productos de degradación que poseen baja actividad y que sólo pueden dar lugar a procesos de oligomerización.

La sustancial mejora producida al efectuar la polimerización en presencia de agua se pone de manifiesto si se representa el tanto por ciento de fracción insoluble en el polímero global (fracción soluble + insoluble) frente a la relación agua/Al, tal y como se muestra en la **figura 36**. Como puede verse, la proporción de polímero isotáctico aumenta al incrementar la relación agua/Al debido a la cada vez menor competencia del mecanismo no estereoselectivo mencionada anteriormente.

Es de destacar, que para la relación agua/Al = 2.0, donde la conversión total de polímero ha disminuido notablemente (alrededor de un 50%), el porcentaje de fracción insoluble continúa siendo superior al obtenido en ausencia de agua, indicando que la menor conversión efectivamente corresponde a una disminución por pasivación, de parte de las especies activas, pero que las que permanecen continúan poseyendo una notable actividad.

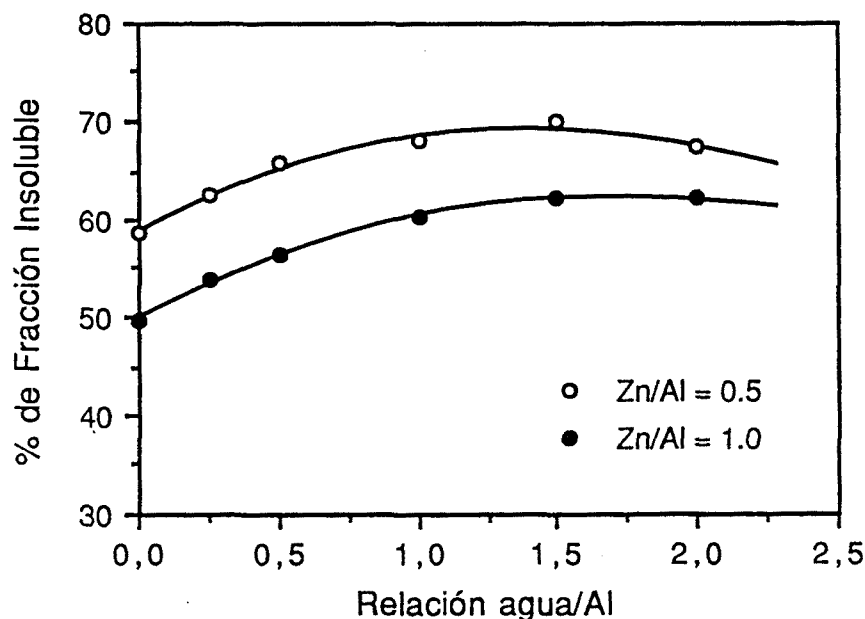


Figura 36 - Porcentaje de fracción insoluble en función de la proporción agua/Al para las distintas relaciones Zn/Al 0.5 y 1.0.

El análisis de los pesos moleculares de la fracción insoluble realizado a partir de la evolución de las correspondientes viscosidades que se muestra en la **figura 37**, revela que también se produce un incremento del PM del polímero al aumentar la proporción de agua. Este alcanza un máximo relativo para la relación agua/Al = 1.5 disminuyendo para valores superiores. Este comportamiento se ve especialmente acentuado para la relación Zn/Al = 0.5.

Puesto que la relación Zn/Al en cada una de estas experiencias permanece constante, no parece lógico pensar que el aumento de la conversión y del peso molecular del polímero, pueda atribuirse a una disminución en el número de especies estereoregularmente activas, sino más bien a una menor competencia de las reacciones que conducen a las fracciones de bajo peso molecular.

Resultados y discusión: Homopolimerización

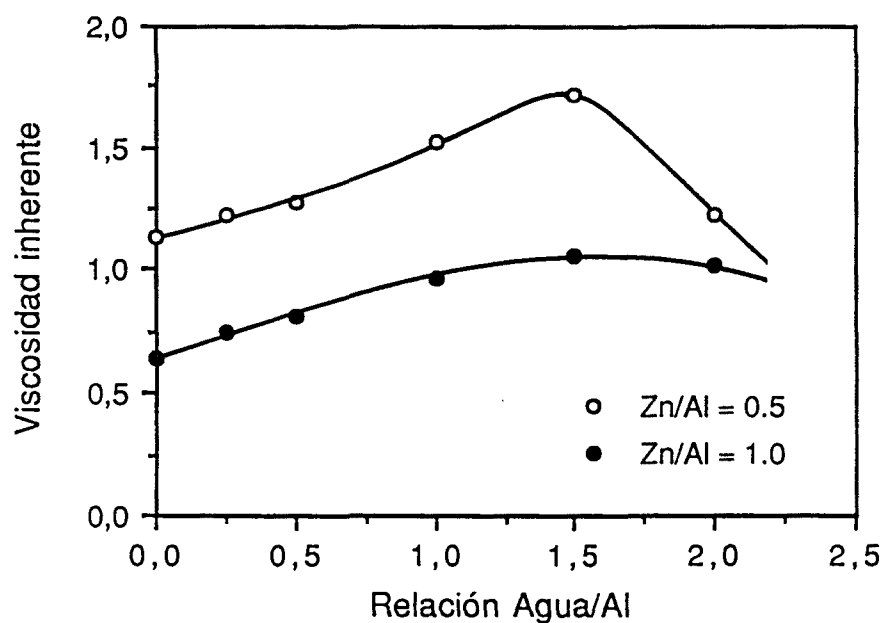


Figura 37 - Viscosidad inherente de la fracción insoluble en función de la proporción de agua para las distintas relaciones Zn/Al.

El análisis del contenido de cloro de la fracción insoluble (**figura 38**) revela que éste experimenta un ligero aumento con la proporción de agua, aumento que es contrario al incremento de pesos moleculares observado y que sólo puede ser atribuido a un mayor porcentaje de moléculas terminadas en halógeno.

Por último, al considerar la evolución de los pesos moleculares de la fracción soluble en función de la proporción de agua, se pudo observar que tanto el \bar{M}_n como el \bar{M}_w disminuía lentamente para relaciones agua/Al superiores a 0.5, manteniéndose o aumentando ligeramente para relaciones inferiores. En todo caso, salvo un ligero aumento de la proporción de fracciones de bajo peso molecular, no se observaron grandes variaciones en los pesos moleculares promedios. Este comportamiento se refleja en la **figura 39** para el caso del \bar{M}_w .

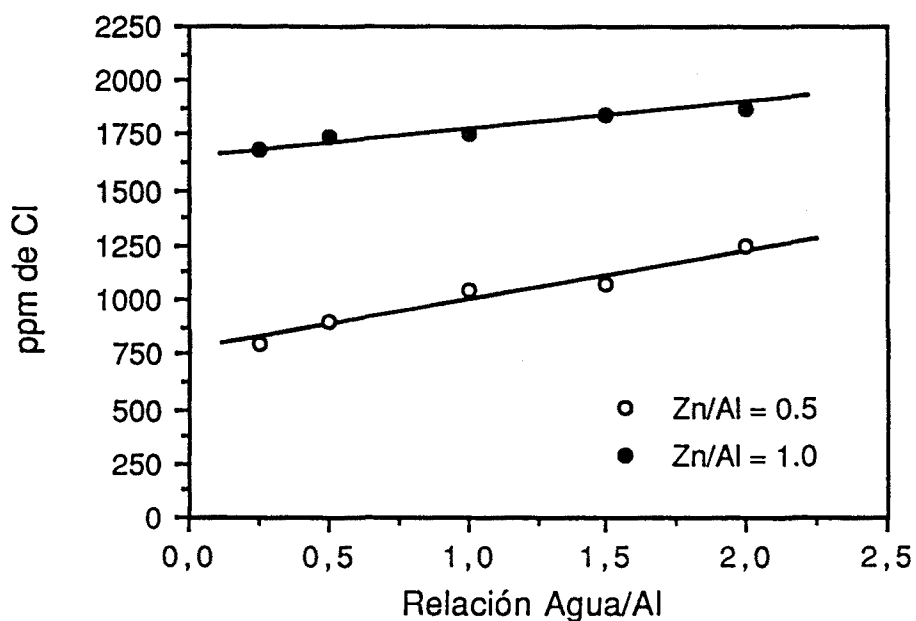


Figura 38. - Contenido de cloro de las fracciones insolubles del PFGE en función de la relación agua/Al.

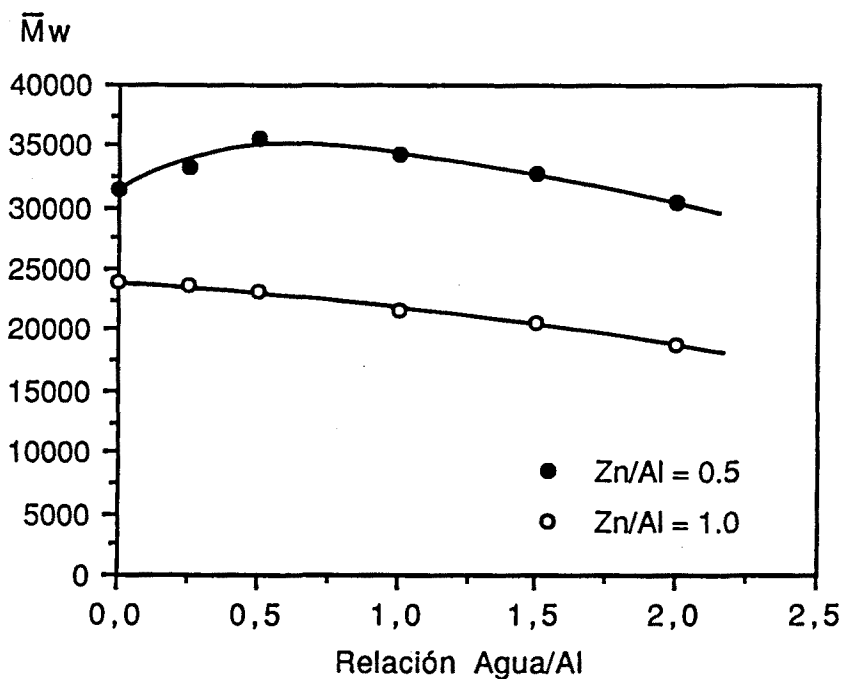


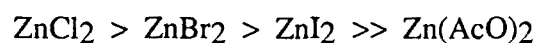
Figura 39. - Evolución del peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) de la fracción soluble en función de la relación agua/Al.

Resultados y discusión: Homopolimerización

El último estudio realizado en el análisis de las distintas variables de reacción, consistió en modificar la naturaleza de la sal de cinc empleada en el sistema iniciador.

Como se ha podido comprobar, la adición de pequeñas cantidades de cloruro de cinc al AIP, provoca un substancial cambio en el mecanismo de polimerización y un aumento considerable de la actividad del sistema catalítico, por ello es de suponer que asimismo se verán afectados por el tipo de derivado de cinc utilizado.

Puesto que la función de la sal de cinc parece estar relacionada con su capacidad de coordinación como ácido de Lewis con el oxígeno oxiránico⁸⁵, se ensayaron diferentes haluros y acetato de cinc. Los tres haluros empleados (cloruro, bromuro e ioduro) poseen una capacidad de coordinación decreciente^{106,107}, mientras que en el acetato de cinc ésta es prácticamente nula ya que su deficiencia electrónica queda compensada por los propios pares de electrones de los grupos acetato.



Con el fin de comparar los resultados, estas experiencias se realizaron con la relación monómero/iniciador 100/1 y la relación Zn/Al = 0.5 a 100°C por ser estas condiciones las que han demostrado mayor efectividad en la conversión del monómero en polímero estereoregular de elevado peso molecular. Los resultados obtenidos en las experiencias con los distintos haluros de cinc se comparan en la **figura 40**.

Como puede comprobarse, a medida que disminuye el carácter coordinativo del haluro de cinc, lo hace la conversión global de polímero y, aproximadamente en la misma medida, la conversión en fracción insoluble. Este comportamiento, que es más acentuado en el caso del yoduro, indica que la fracción polimérica que se ve fundamentalmente afectada, en cuanto a la conversión se refiere, es la fracción insoluble.

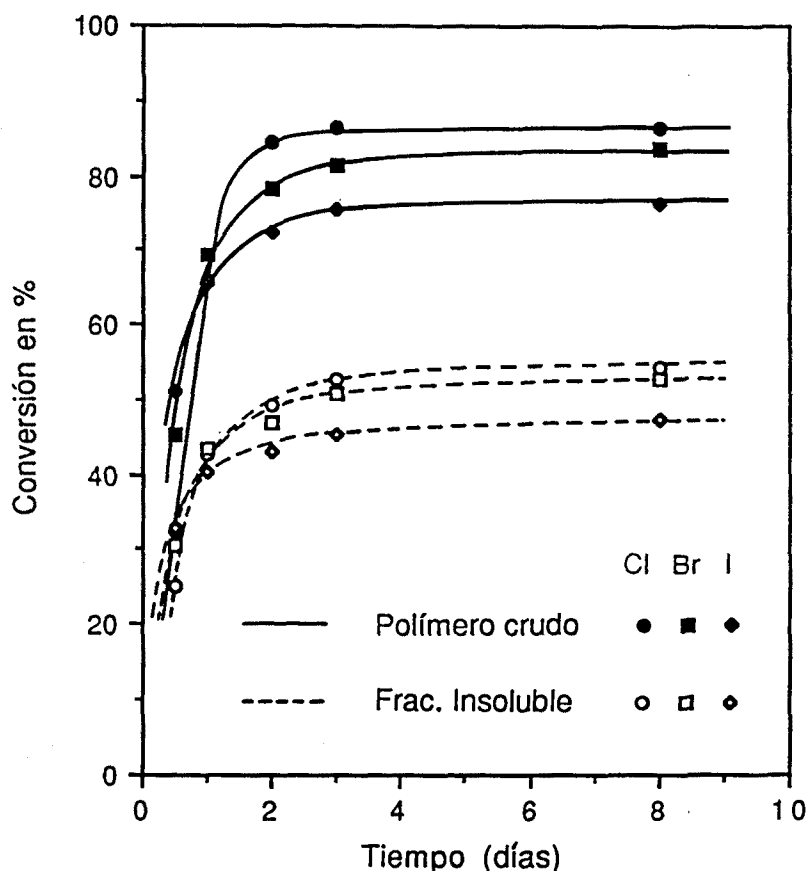


Figura 40.- Conversiones global y de fracción insoluble para la polimerización del FGE con AIP y los distintos haluros de cinc en función del tiempo. (mon/inic. 100/1; Zn/Al 0.5 y 100°C)

En el caso de la polimerización efectuada en presencia del acetato de cinc, la conversión global del polímero fue muy superior (96%), sin embargo, la conversión en fracción insoluble fue del 38%, valor muy inferior al obtenido en el caso del ioduro de cinc, lo que confirma su pobre capacidad de coordinación. La gran proporción de fracción soluble producida en este caso se debería también a su débil carácter de ácido de Lewis que hace que no pueda actuar como iniciador catiónico para formar oligómeros y otras especies de bajo peso molecular que actúan compitiendo con la formación del polímero soluble atáctico.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Cuando se comparan los pesos moleculares promedio en número de las fracciones solubles (calculados por SEC) y las viscosidades inherentes de las insolubles, se observa en ambos casos, que sus valores disminuyen en el mismo sentido en que lo hace la capacidad coordinativa del derivado de cinc.

En la siguiente tabla se recogen los valores de conversión final (a los 8 días) junto a los pesos moleculares de la fracción soluble y las viscosidades de la insoluble:

Variable	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂	Zn(Ac) ₂
Conversión global en %	86	82	76	96
Conv. de fracción insoluble %	54	52	47	38
\bar{M}_n de la fracción soluble	3200	2380	2120	----
$\eta_{inh.}$ de la fracción insoluble	1.13	1.08	1.00	0.76

Como se verá posteriormente en el capítulo de resonancia magnética nuclear, además de las diferencias puestas de manifiesto en esta tabla, también se observaron cambios en la estructura de la cadena polimérica y particularmente en el grado de tacticidad y la proporción de uniones irregulares.

La relación de los resultados obtenidos en este capítulo con un mecanismo de reacción no es posible sin conocer la estructura y características de las distintas fracciones poliméricas y sin analizar la composición y propiedades del sistema AIP/ZnCl₂. Es por ello, que antes de considerar de forma global todos los resultados y de proponer un mecanismo de polimerización, se procederá a llevar a cabo la caracterización del polímero por RMN y otras técnicas, así como efectuar diversos ensayos con el sistema iniciador.

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION
DEL FENILGLICIDILETER
CON EL SISTEMA AIP/ZnCl₂**

Memoria presentada por
Joan Carles Ronda i Bargalló
para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas

Tarragona, Febrero de 1993

CARACTERIZACION POR RMN

La estrecha conexión entre el mecanismo de polimerización y la estructura molecular de las cadenas sintetizadas, hace que la determinación estructural sea considerada fundamental en todo estudio de polimerización.

El conocimiento de la microestructura de un polímero implica la determinación de la tacticidad de la cadena principal, la identificación de los grupos iniciales y finales, así como la asignación de las secuencias irregulares de cadena. Estas asignaciones junto con su cuantificación, cuando ésta sea posible, ofrecen una gran cantidad de información acerca del proceso que se ha desarrollado durante la polimerización.

De entre todas las técnicas posibles, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear es la más frecuentemente utilizada para estudiar los detalles de la microestructura de los polímeros^{108,109}. Así y desde los primeros momentos, han sido numerosos los esfuerzos encaminados a determinar, mediante esta técnica, la estructura de los distintos polímeros.

Si bien son numerosos los trabajos publicados con estudios relativos a la tacticidad de la cadena polimérica¹¹⁰⁻¹¹⁴, son menores y mucho más recientes, los que incluyen referencias sobre la determinación de las irregularidades o de los grupos finales de cadena^{88,115-118}. La mayoría de los estudios publicados en el campo de los poliéteres están relacionados con el poli(óxido de propileno)^{81,119-126}, siendo menor la atención prestada a otros poliéteres de complejidad superior¹²⁷⁻¹³⁵. En el caso concreto del polifenilglicidiléter existen algunas referencias¹³⁶ de RMN de ^1H , refiriéndose los escasos trabajos de RMN de ^{13}C al caso del poli(p-clorofenilglicidiléter)^{83,84}.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Puesto que la unidad repetitiva en el polifenilglicidiléter (PFGE), además de los protones aromáticos, posee cinco protones magnéticamente diferenciables con entornos muy similares, sus señales de resonancia, se superponen de forma que no ha sido posible utilizar la RMN de protón, con el fin de obtener información sobre la microestructura del polímero.

La RMN de ^{13}C con desacoplamiento de protón¹³⁷, posee sin embargo un mayor potencial, debido a que el número de núcleos observados es mucho menor (en nuestro caso sólo tres para la parte alifática de la unidad repetitiva) y porque las diferencias en los desplazamientos son considerablemente superiores que en el caso del protón. Es por ello que el presente estudio está basado fundamentalmente en la RMN de ^{13}C , si bien se incluye la RMN de ^1H y de ^{19}F , que ha resultado sumamente útil para elucidar determinados aspectos.

1 - ANALISIS DEL PFGE POR RMN DE PROTON

Si se comparan los espectros de protón de la fracción cristalina (de alto peso molecular) y amorfa (de bajo peso molecular) para el PFGE, representados en la **figura 41** (a y b), se puede comprobar que, a pesar de que previsiblemente poseen grados de tacticidad diferentes, ambos son muy similares.

El espectro de la fracción cristalina posee una mayor resolución que el de la amorfa, lo que permite observar con más detalle la multiplicidad de las señales. Sin embargo, no se observan diferencias substanciales que puedan contribuir a establecer la tacticidad de la cadena.

En ambos espectros puede observarse una doble señal compleja a desplazamientos comprendidos entre $\delta \sim 6.6$ y 7.4 ppm, correspondiente a los distintos protones aromáticos; también se observa otra señal, con varios picos, entre $\delta \sim 3.5$ y $\delta \sim 4.2$ ppm donde aparecen los cinco protones alifáticos de la unidad repetitiva.

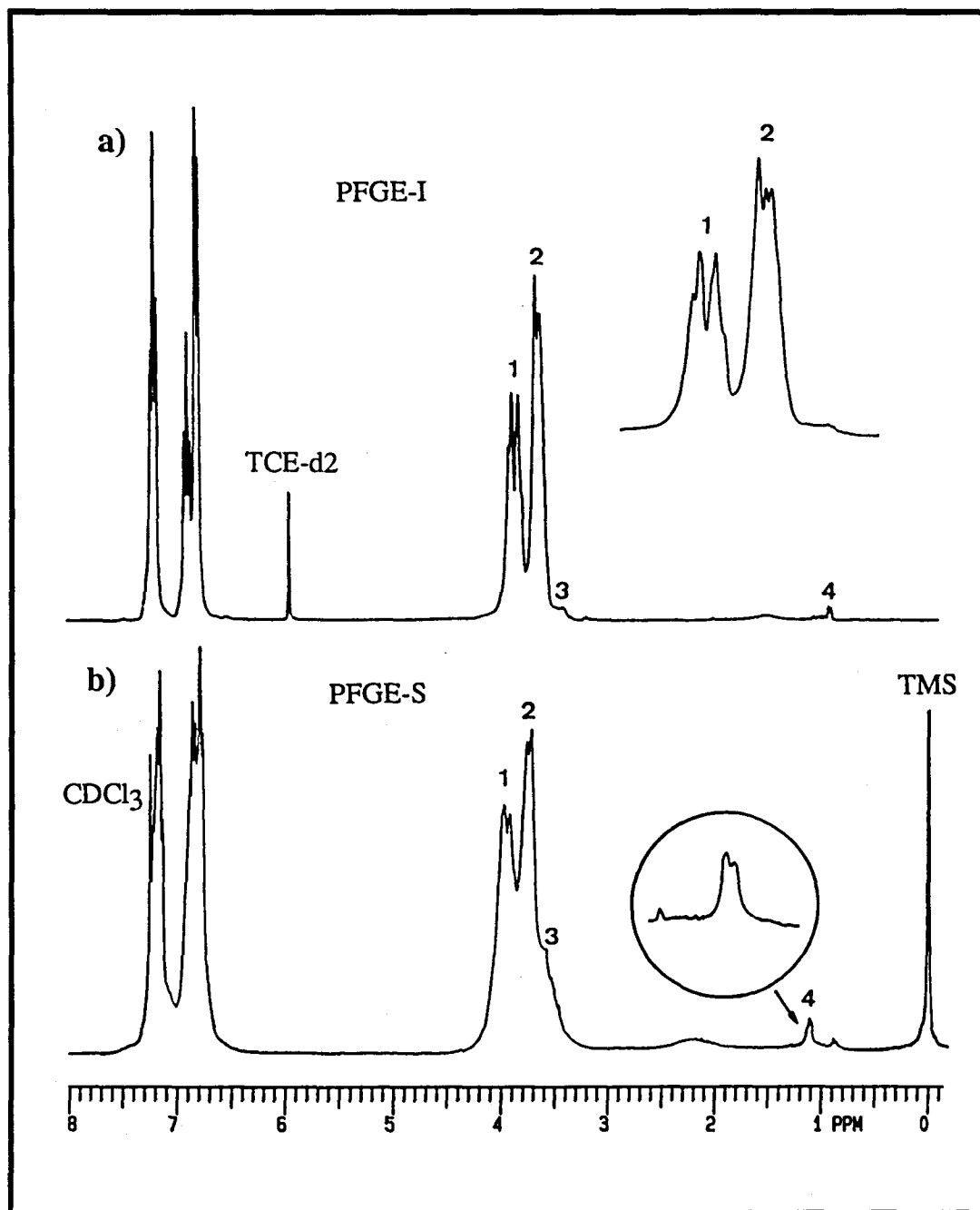
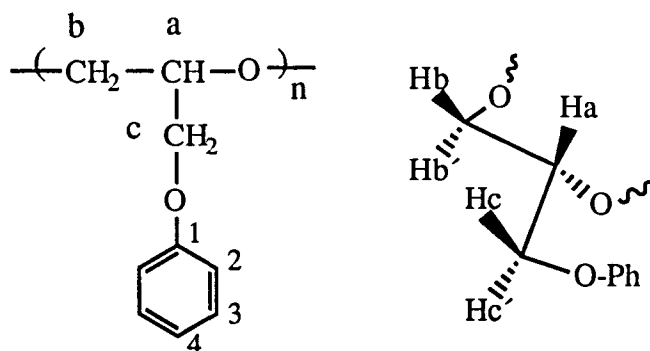


Figura 41 - Espectros de RMN de protón del polifenilglicidiléter:

- a) PFGE fracción insoluble realizado en tetracloroetano-d₂.
- b) PFGE fracción soluble realizado en deuterocloroformo (referencia TMS).

Resultados y discusión: Homopolimerización



En la señal compleja correspondiente a los protones alifáticos pueden considerarse tres zonas: la primera (1) que aparece centrada a $\delta \sim 4.0$ ppm está compuesta por dos multipletes poco definidos, la segunda (2), de intensidad algo mayor, esta centrada a $\delta \sim 3.8$ ppm y la forman también dos picos, si bien una ampliación revela una estructura fina más compleja. La tercera zona considerada (3), a $\delta \sim 3.6$ ppm, es de menor intensidad y disminuye notablemente al aumentar el peso molecular de la muestra, por lo que puede suponerse que corresponde a los protones de los extremos de cadena. Lo mismo puede decirse de la señal denominada 4, a $\delta \sim 1.1$ ppm, que parece tener estructura de doblete (o de doble doblete) y que puede atribuirse a los protones metílicos de un posible grupo isopropóxido terminal.

Como puede verse, tal y como se ha comentado anteriormente, la estructura fina del espectro no puede resolverse debido a que todos los protones tienen desplazamientos muy próximos y se encuentran en disposición de acoplarse entre sí para dar un espectro de segundo orden. Contrariamente, como se verá en el próximo apartado, por RMN de ^{13}C se han podido determinar y asignar inequívocamente los dos carbonos metilénicos y el metínico de la unidad repetitiva del PFGE, por lo que basándose en estos resultados se realizó una experiencia de correlación heteronuclear de desplazamiento químico (HETCOR)¹³⁸ con el fin de analizar con mayor profundidad el espectro de protón. Los resultados de esta experiencia se recogen en la **figura 42**.

El análisis de este espectro bidimensional permite concluir que las dos señales que aparecen a $\delta 4.07$ y 3.98 ppm corresponden a los dos protones del metileno de la cadena lateral y que las señales a $\delta 3.85$ y 3.78 ppm son debidas respectivamente a los protones metínicos y metilénicos de la cadena polimérica. En el

espectro se pueden detectar distintos desplazamientos para cada uno de los protones de los grupos metileno, observándose una mayor diferencia en el caso de los protones de la cadena lateral ($\text{CH}_2\text{-O-Ph}$), tanto entre ellos mismos como con respecto a las señales de los protones restantes. Este distinto comportamiento puede atribuirse a la influencia del anillo aromático vecino.

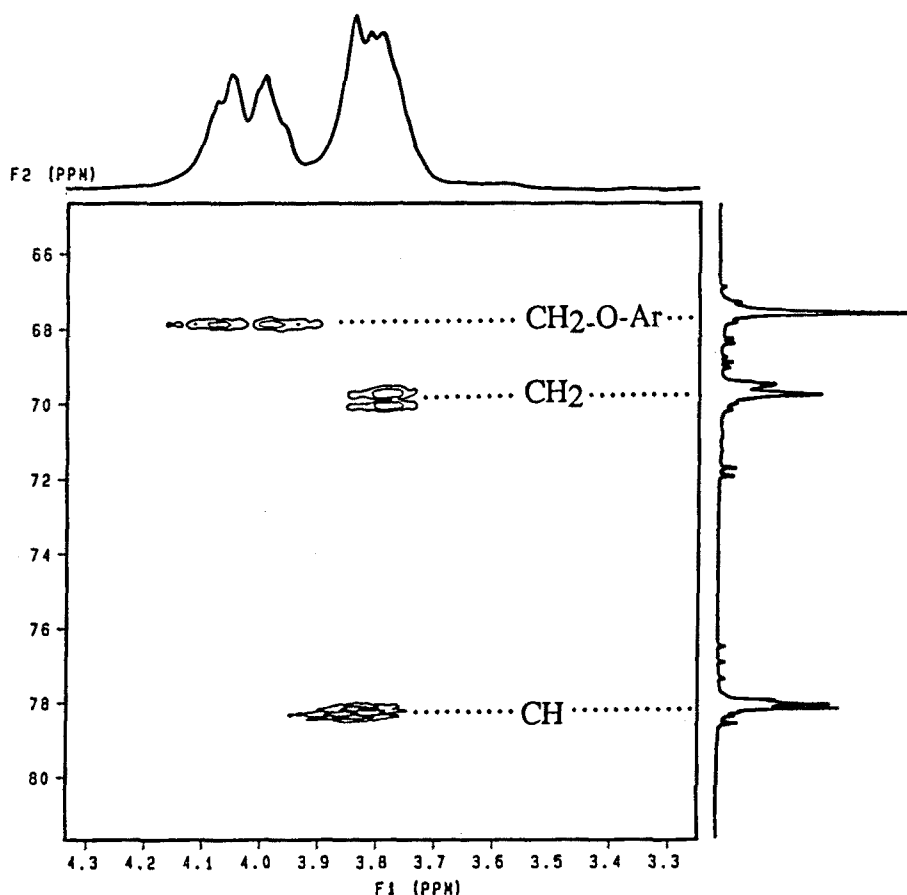


Figura 42 - Experiencia de HETCOR para el PFGE soluble. (CDCl_3)

El acoplamiento entre todos los protones, se puso de manifiesto mediante la realización de una experiencia de correlación de desplazamientos químicos vía acoplamiento escalar (COSY)^{138,139}, que se muestra en la **figura 43**.

En esta figura pueden verse claramente, además de los acoplamientos geminales (^2J) entre los dos protones de cada grupo metileno, los acoplamientos a

Resultados y discusión: Homopolimerización

mayor distancia: (3J) entre el protón metínico y los metilénicos y (4J) entre los protones de los dos grupos metileno.

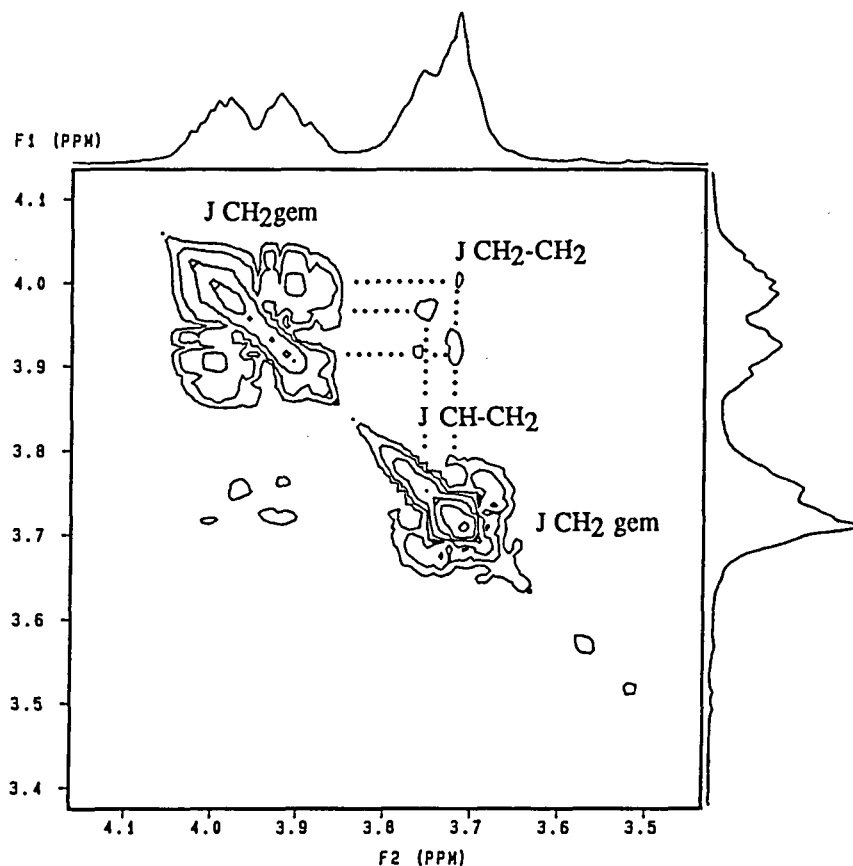


Figura 43 - Experiencia de COSY para la fracción soluble del PFGE. (CDCl_3)

2 - ESTUDIO DE LA TACTICIDAD DEL PFGE POR RMN DE ^{13}C .

Como se ha comentado anteriormente, la unidad repetitiva del PFGE contiene además del metino y los dos metilenos de la cadena alifática, un anillo aromático situado en el extremo de la cadena lateral. El espectro de RMN de ^{13}C

presenta consiguientemente señales en dos zonas: entre 160 y 110 ppm, correspondientes a los carbonos aromáticos y entre 80 y 60 ppm correspondientes a los carbonos alifáticos.

Las señales del anillo aromático (**figura 44**), como era de esperar, no presentan multiplicidad alguna por lo que no aportan ningún tipo de información respecto a la tacticidad del polímero. La asignación de las mismas se realizó en base a cálculos empíricos¹⁴⁰ y por comparación con distintos modelos, obteniéndose en todos los casos buenas concordancias entre los valores calculados y los observados:

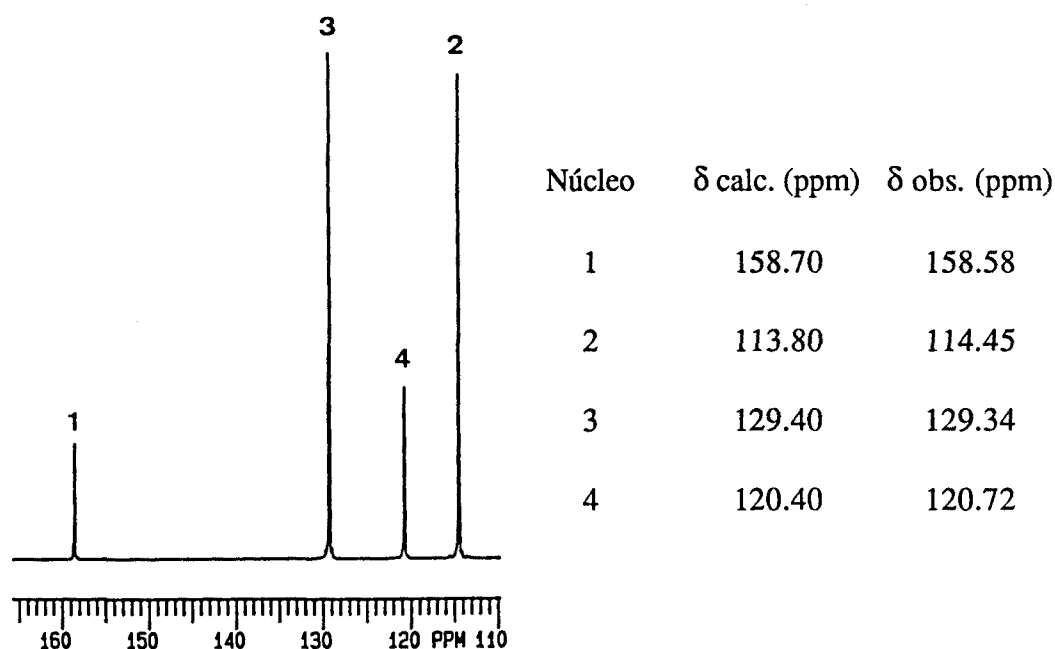


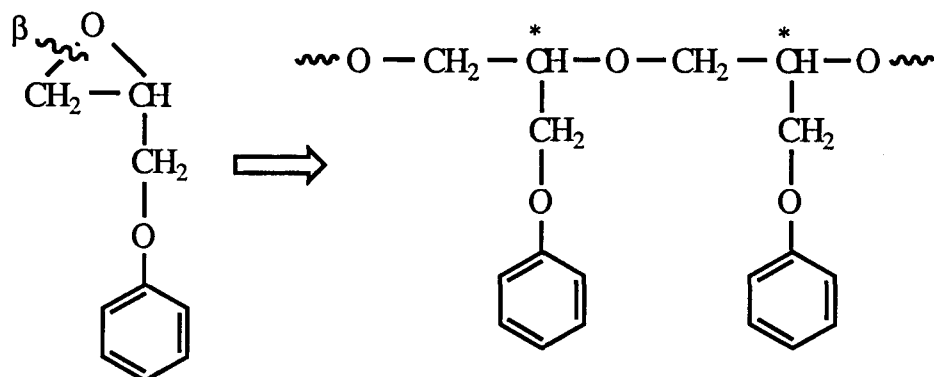
Figura 44 - Espectro de RMN de ^{13}C de la región aromática del PFGE (CDCl_3).

Para los carbonos correspondientes a la cadena alifática, es de esperar que se observen multiplicidades debidas a la diferente tacticidad del polímero^{141-143a}, si bien, en el caso de los poliéteres, el hecho de que cada unidad monomérica esté unida a la contigua a través de un oxígeno, repercutirá sin duda en que las diferencias de

Resultados y discusión: Homopolimerización

desplazamiento entre las señales, sean menores que las observadas en el caso de polímeros vinílicos^{144a}, como consecuencia del mayor espaciamiento existente entre los centros asimétricos.

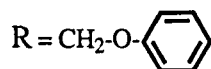
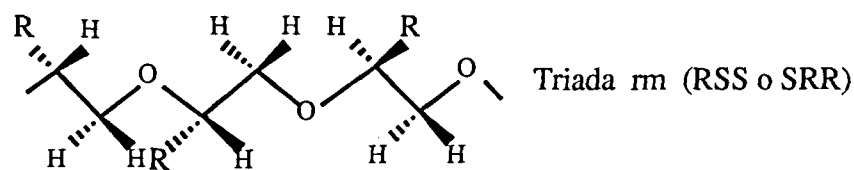
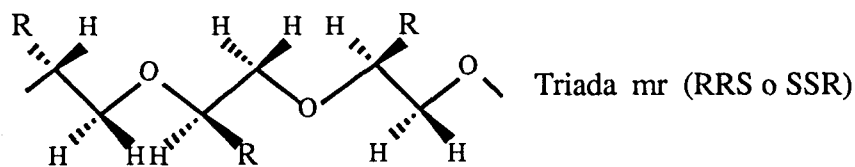
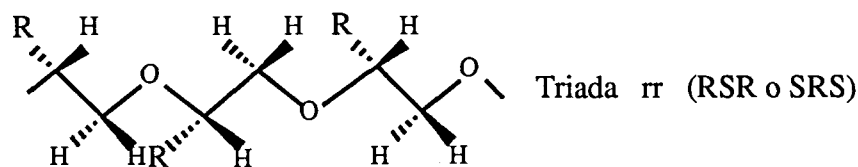
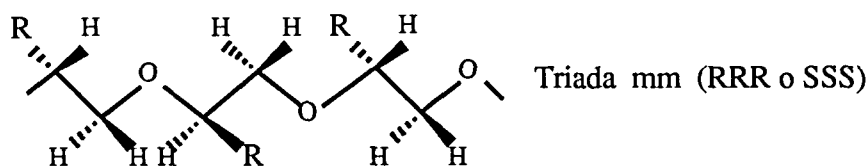
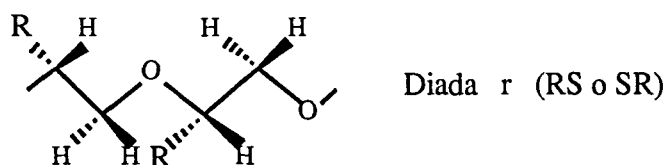
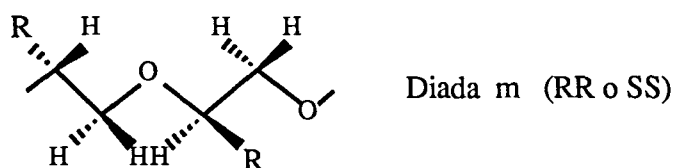
Puesto que el fenilglícidiléter racémico, está compuesto por una mezcla equimolar de los dos enantiómeros R y S, el polímero resultante será una sucesión de unidades repetitivas con estas configuraciones. El proceso de polimerización que conduce al polímero totalmente regiorregular, transcurre a través de la apertura del anillo oxiránico por el enlace CH₂-O^{1,6b,32,79}, como resultado del ataque al carbono menos sustituido del anillo (ataque "normal"; apertura en la posición β) tal y como se muestra a continuación:



La tacticidad de la cadena puede manifestarse en distinta magnitud según el tipo de polímero y el carbono considerado^{109,141,143a}, presentando sensibilidad de diada, triada, tetrada, etc, en función del número de unidades monoméricas capaces de influir magnéticamente en el mismo, para dar distintas señales en RMN.

Según el sistema de nomenclatura propuesto por Bovey^{145a} una diada isotáctica, compuesta por dos unidades de la misma configuración (R,R) o (S,S), se designa como "m" (meso) y una diada sindiotáctica, compuesta por dos unidades de distinta configuración (R,S) o (S,R), se designa como "r" (racémica). Este tipo de nomenclatura, por su simplicidad, es la comúnmente empleada para el análisis de la tacticidad de los polímeros por la mayoría de los autores y será la utilizada durante este trabajo.

Cuando solamente se manifiesta la influencia de los centros asimétricos contiguos al carbono considerado, son posibles dos diadas para el caso del carbono metilénico de la cadena y cuatro triadas, distinguibles al menos en principio, para el caso del carbono metínico. En el esquema siguiente se muestran las distintas estereosecuencias en proyección planar zigzag:



Resultados y discusión: Homopolimerización

Si se observan los espectros de RMN de ¹³C de las fracciones soluble e insoluble del PFGE (**figura 45**), se pueden distinguir tres señales principales a $\delta \sim 78.1$, 69.8 y 67.8 ppm que presentan distinta multiplicidad y cuya relación de intensidades varía según se trate del polímero cristalino o amorfo.

La señal que aparece a desplazamientos más altos (~ 78.1 ppm) se comprobó por experiencias de DEPT¹³⁸ que correspondía a un carbono metínico, por lo que su asignación al carbono **a** es evidente. Las otras dos señales restantes ($\delta \sim 69.8$ y 67.8 ppm) consiguientemente se deben a los dos carbonos metilénicos (el de la cadena y el de la ramificación).

Los desplazamientos químicos, tiempos de relajación y las asignaciones realizadas por experiencias de DEPT se recogen a continuación:

Señal	δ (ppm)	DEPT	T ₁ ($\pm 2\%$)
a	78.26	CH	0.257
	78.14		0.262
	78.04		0.254
b	69.96	CH ₂	0.161
	69.76		-----
	69.70		0.153
	69.63		0.145
c	67.82	CH ₂	0.174

La asignación de las dos señales metilénicas presenta mayor complejidad debido a la pequeña diferencia de desplazamientos químicos y al hecho de que los cálculos empíricos conducen a valores de desplazamientos que se apartan considerablemente de los observados.

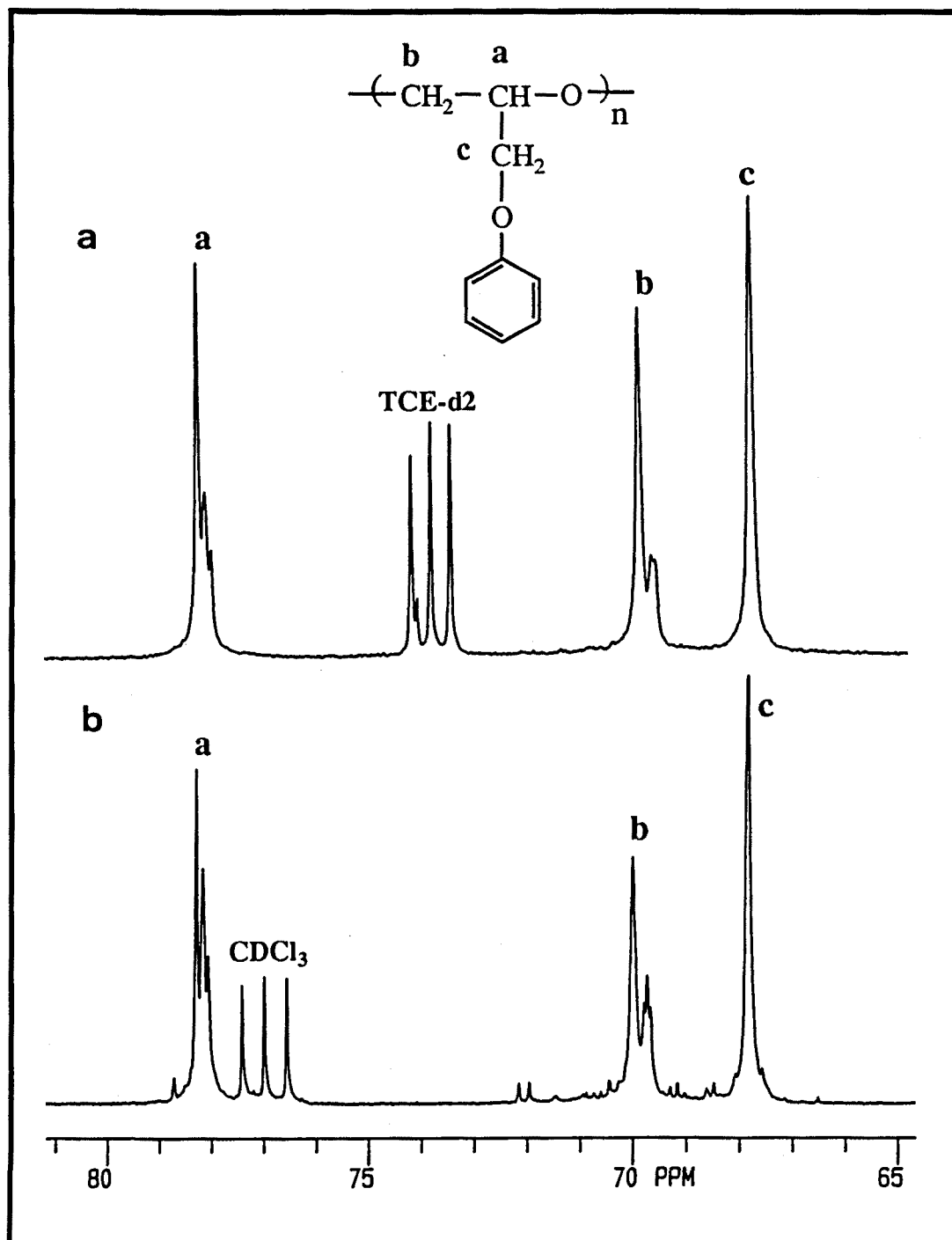
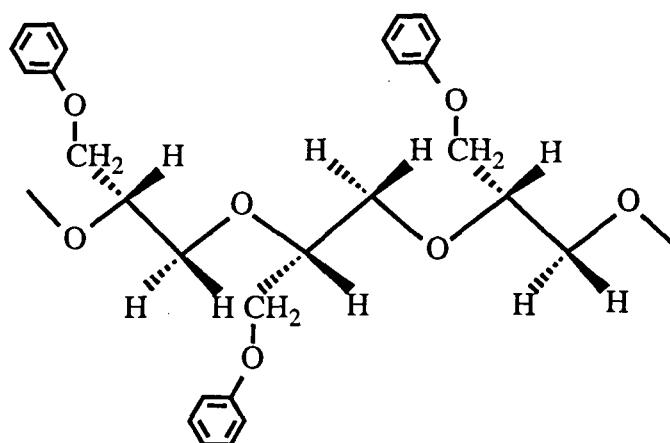


Figura 45 - Espectros de RMN de ¹³C del PFGE. (zona de 79 a 67 ppm)

a) Fracción insoluble (TCE-d₂). b) Fracción soluble (CDCl₃).

Resultados y discusión: Homopolimerización

La aplicación de forma cualitativa de las reglas de Grant & Paul^{145b-147}, que consideran los efectos de apantallamiento y desapantallamiento inducidos por los sustituyentes en posiciones α , β , γ y δ al núcleo de carbono observado, sólo permiten deducir que el carbono metínico debe aparecer a valores de 8 a 10 ppm más altos que los correspondientes carbonos metilénicos tal y como puede verse a continuación:



Número de sustituyentes:	α	β	γ	δ
CH cadena	3	3	3C	3
CH ₂ cadena	2	3	3C,1O	1
CH ₂ grupo lateral	2	3	1C,1O	2

La magnitud de los distintos efectos puede considerarse como sigue¹⁴⁰:

$$C\alpha \sim C\beta \sim O\beta \sim Ph\beta \sim + 8-9 \text{ ppm}$$

$$C\gamma \text{ y } Ph\gamma \sim - 0.5-6.5 \text{ ppm}$$

$$C\delta \sim + 0.3 \text{ ppm}$$

$$O\gamma \sim - 6 \text{ ppm}$$

La aplicación de estas reglas no define de forma clara cual de los dos carbonos metilénicos debería aparecer más desapantallado, ya que ambos poseen el mismo número de sustituyentes en α y β , estableciéndose las únicas diferencias a nivel de la naturaleza de los sustituyentes en γ , los cuales, como es sabido, producen un efecto de apantallamiento cuya magnitud depende en gran medida de la disposición conformacional de los distintos núcleos^{143b,148} y que no es conocida "a priori".

El cálculo de los tiempos de relajación para ambos carbonos dió los valores de: $T_1 = 0.15$ s para la señal **b** y $T_1 = 0.17$ s para la señal **c** (tabla de la página 80). Estos resultados parecen indicar que la señal a $\delta = 69.8$ (**b**) es la debida al metileno de la cadena polimérica en razón de su menor movilidad^{144b,149}. Esta asignación coincide con la realizada por Jedlinski y col. para el caso del poli-(p-clorofenilglicidiléter)⁸³.

En cuanto a la multiplicidad de las señales, tal y como se puede ver en la **figura 45**, para el carbono metínico se pueden observar tres picos, respondiendo a una sensibilidad de triada en donde las correspondientes triadas heterotácticas **h**(mr) y **h**(rm) (señal central), aparecen superpuestas debido a la similitud de sus desplazamientos químicos.

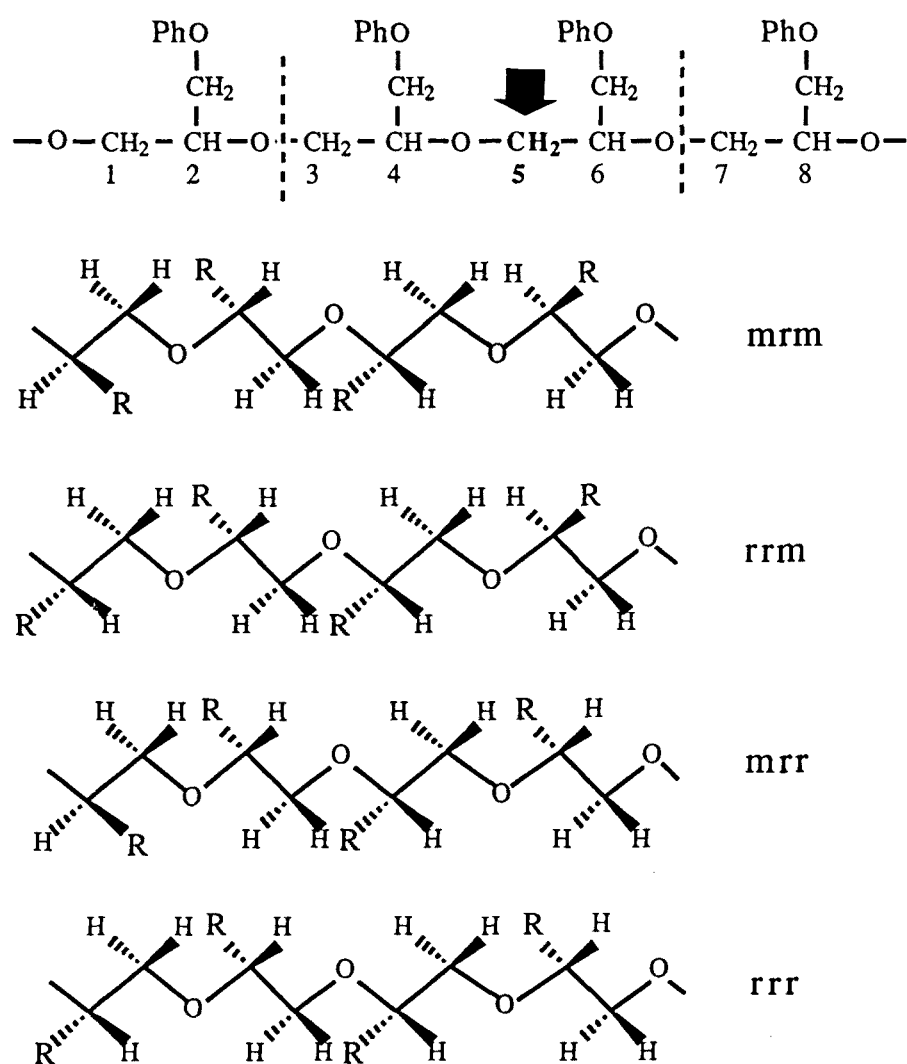
Si se compara la señal de este carbono en el espectro de la fracción soluble con la correspondiente al de la fracción cristalina insoluble (ambas de distinto grado de tacticidad), se observa que existe una correspondencia en los desplazamientos de los tres picos, pero que en la fracción insoluble la señal que aparece a $\delta \sim 78.3$ ppm tiene una intensidad muy superior a la de los dos restantes.

Puesto que, como es conocido, la fracción cristalina es mayoritariamente isotáctica^{68,81}, la señal de mayor intensidad debe corresponder a la triada isotáctica; de esta forma y por extensión podemos asignar las correspondientes triadas isotáctica (**i**) y sindiotáctica (**s**) en el espectro de la fracción soluble (**figura 46**, página 88).

El carbono metilénico de la cadena (**figura 45**) aparece formando dos señales (la segunda de las cuales presenta un segundo desdoblamiento), comportamiento que indica una sensibilidad de diada para este carbono.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Si se comparan las señales de los espectros de la fracción soluble e insoluble para este carbono, siguiendo un razonamiento análogo al utilizado anteriormente, se puede asignar la señal más alta ($\delta \sim 69.9$ ppm) a la diada isotáctica (I) y la otra señal ($\delta \sim 69.6$ ppm) a la diada sindiotáctica (S). Es de destacar que, como ya se ha mencionado, la diada sindiotáctica presenta una mayor complejidad, que puede explicarse en base a una sensibilidad de tetrada, que no es observable en la correspondiente diada isotáctica. La sensibilidad de esta señal, pudo comprobarse que variaba notablemente según las condiciones en que se realizaba el espectro. A continuación se representan las cuatro posibles tetradas (mrm, mrr, rrm y rrr) para el carbono metilénico (5) de la diada sindiotáctica:



Teniendo en cuenta que los oxígenos de la cadena polimérica ejercen un efecto de pantalla que minimiza la influencia de los carbonos asimétricos^{116,150}, se puede considerar que, debido a su mayor distancia respecto al carbono metilénico **5** (esquema de la página anterior), la influencia del carbono metínico **2** será mucho menor que la del **8**. Por esta razón sería de esperar que las tetradas se encontraran agrupadas en dos señales, $rm(mrm + rrm)$ y $rr(rrr + mrr)$ como sucede en el caso de algunos poliéteres como el poli(óxido de propileno) y poli(óxido de 1-buteno)¹²⁵. Sin embargo en nuestro caso se detecta una mayor sensibilidad que no ha sido descrita en el caso del poli(p-clorofenilglicidiléter)⁸³.

Teniendo en cuenta el comportamiento general observado para los poliéteres en el sentido de que las configuraciones *r* aparecen siempre a campos más altos que las *m*, se puede proponer una asignación de las distintas tetradas en función del contenido de diadas "*r*", de forma que la *rrr* correspondería a la señal que aparece a δ 69.63 ppm mientras que la *mrm* correspondería a la que aparece a δ 69.76 ppm, localizándose las dos restantes a valores de desplazamiento intermedios.

Para el caso del carbono metilénico de la cadena lateral se podrían esperar cuatro señales a nivel de triada, sin embargo, en todos los casos sólo se observa una única señal a δ 67.82 ppm indicando que este carbono presenta una sensibilidad extremadamente baja. Este comportamiento, que está de acuerdo con el observado para la poliepiclorhidrina¹¹⁴ y el poliglicidol¹³⁰, contrasta con el seguido por el poli(óxido de propileno)¹¹⁶ y el polimetilglicidiléter¹²⁸ donde es posible observar la multiplicidad en los correspondientes grupos metilo y metileno laterales (cuatro y dos señales respectivamente). Este hecho podría explicarse considerando que en nuestro caso el carbono metilénico, además de experimentar la influencia del oxígeno vecino manifiesta el efecto anisotrópico del anillo aromático.

La aplicación de la RMN de alto campo (500 MHz) en un intento de obtener mayor resolución de las señales, no produjo mejores resultados, salvo un muy ligero desdoblamiento de la correspondiente a la diada isotáctica.

Las asignaciones realizadas para la cadena polimérica se recogen de forma conjunta en la **figura 46**. El resto de las señales de menor intensidad que aparecen en el espectro de la **figura 45b** corresponden a irregularidades de cadena y a grupos

Resultados y discusión: Homopolimerización

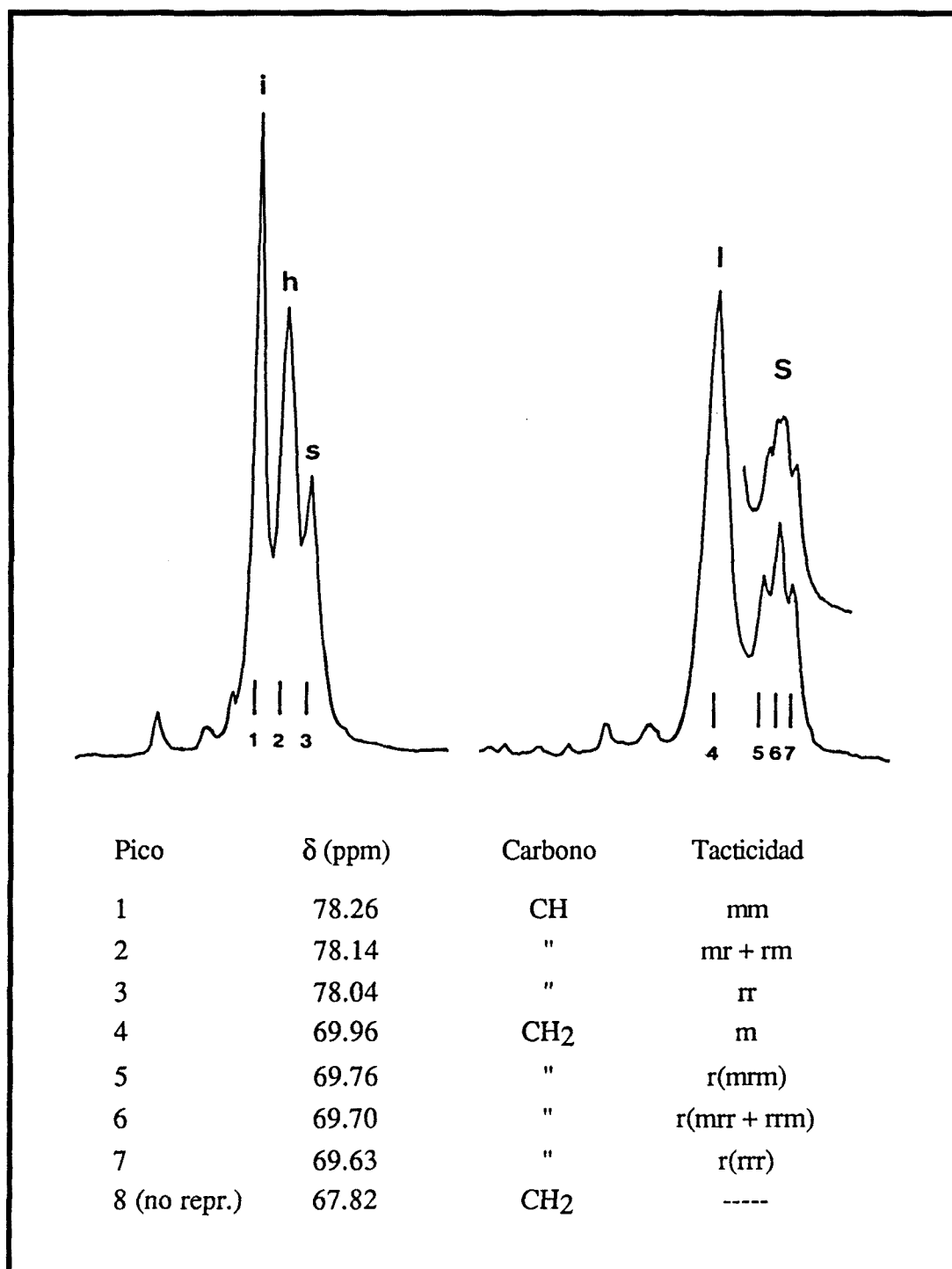


Figura 46 - Asignaciones de la cadena polimérica de PFGE en el espectro de RMN de ^{13}C de la fracción soluble en CDCl_3 .

finales y su asignación se realizará más adelante.

Si observamos las intensidades relativas de las diadas y las triadas para la fracción soluble amorfa, podemos comprobar que no guardan la relación 25:50:25 para el metino y 50:50 para el metileno, como cabría esperar para un polímero totalmente atáctico (50% de diadas isotácticas).

De hecho, cuando el FGE se polimeriza con un iniciador típicamente aniónico como puede ser el K(t-BuO) o el KOH, las señales de los respectivos espectros guardan estas relaciones indicando que se trata de polímeros atácticos.

Si se realiza un cálculo a partir de las intensidades de los distintos picos, aplicando las relaciones estadísticas elementales¹⁴¹, se puede comprobar que las fracciones solubles obtenidas con el sistema iniciador ZnCl₂/AIP no son totalmente atácticas, pudiéndose cuantificar el contenido de diadas isotácticas en aproximadamente un 60%. Del mismo modo, la cuantificación del grado de isotacticidad de la fracción insoluble resultó ser del orden de 78-80% en todas las muestras.

Por otra parte, en el espectro de la fracción soluble, debido a su menor peso molecular, aparecen junto a las señales principales de la cadena otras de menor intensidad entre 80 y 20 ppm, que son atribuibles a la presencia de grupos iniciales y finales, así como a irregularidades de cadena (**figura 47**). Estas señales no pueden ser detectadas en el espectro de la fracción insoluble.

La primera aproximación para su asignación, obviamente, fue comprobar que ninguna de estas señales correspondía a restos de monómero o del disolvente de polimerización, asegurándose así la bondad del procedimiento empleado para aislar y preparar las distintas muestras poliméricas.

Las señales que aparecen por debajo de 60 ppm, debido a su distinto desplazamiento respecto al de la cadena principal, sólo pueden ser debidas a carbonos pertenecientes a grupos finales, sin embargo en la región donde aparecen los carbonos de la cadena regular, es de esperar que lo hagan también los de las secuencias irregulares junto con otras señales de los grupos finales.

Resultados y discusi3n: Homopolimerizaci3n

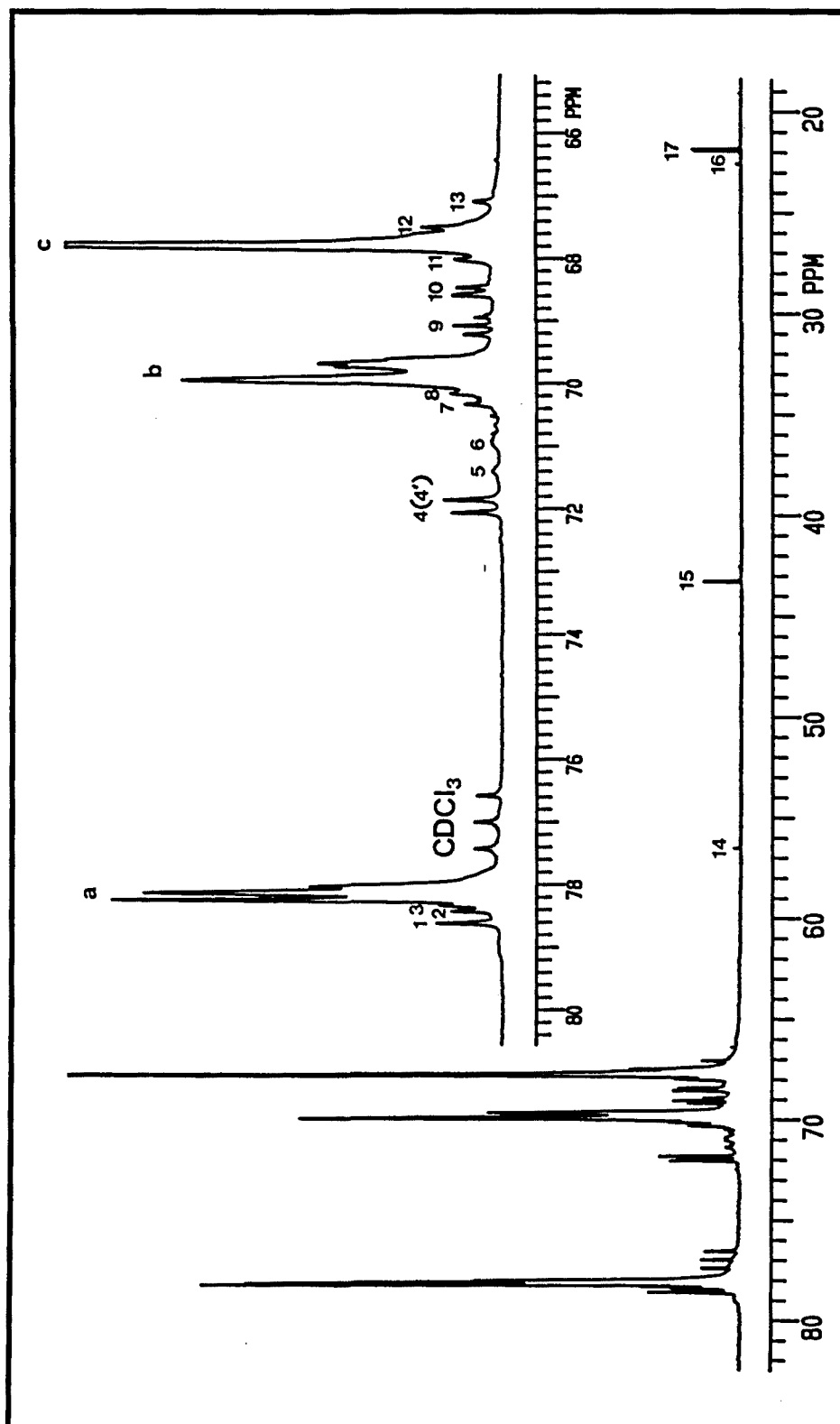


Figura 47 - Regi3n de 10 a 80 ppm del espectro de RMN de ^{13}C de la fracci3n soluble del PFGE, con numeraci3n de las se1ales correspondientes a los grupos finales y a las irregularidades de cadena. (CDCl_3 , δ en ppm)

Con el fin de identificar cuáles de las señales corresponden a grupos finales y cuáles a irregularidades de cadena, se examinaron los espectros de dos fracciones de PFGE de distinto peso molecular, una con $\bar{M}_n = 3000$ y otra de carácter oligomérico con $\bar{M}_n = 800$ (Figura 48).

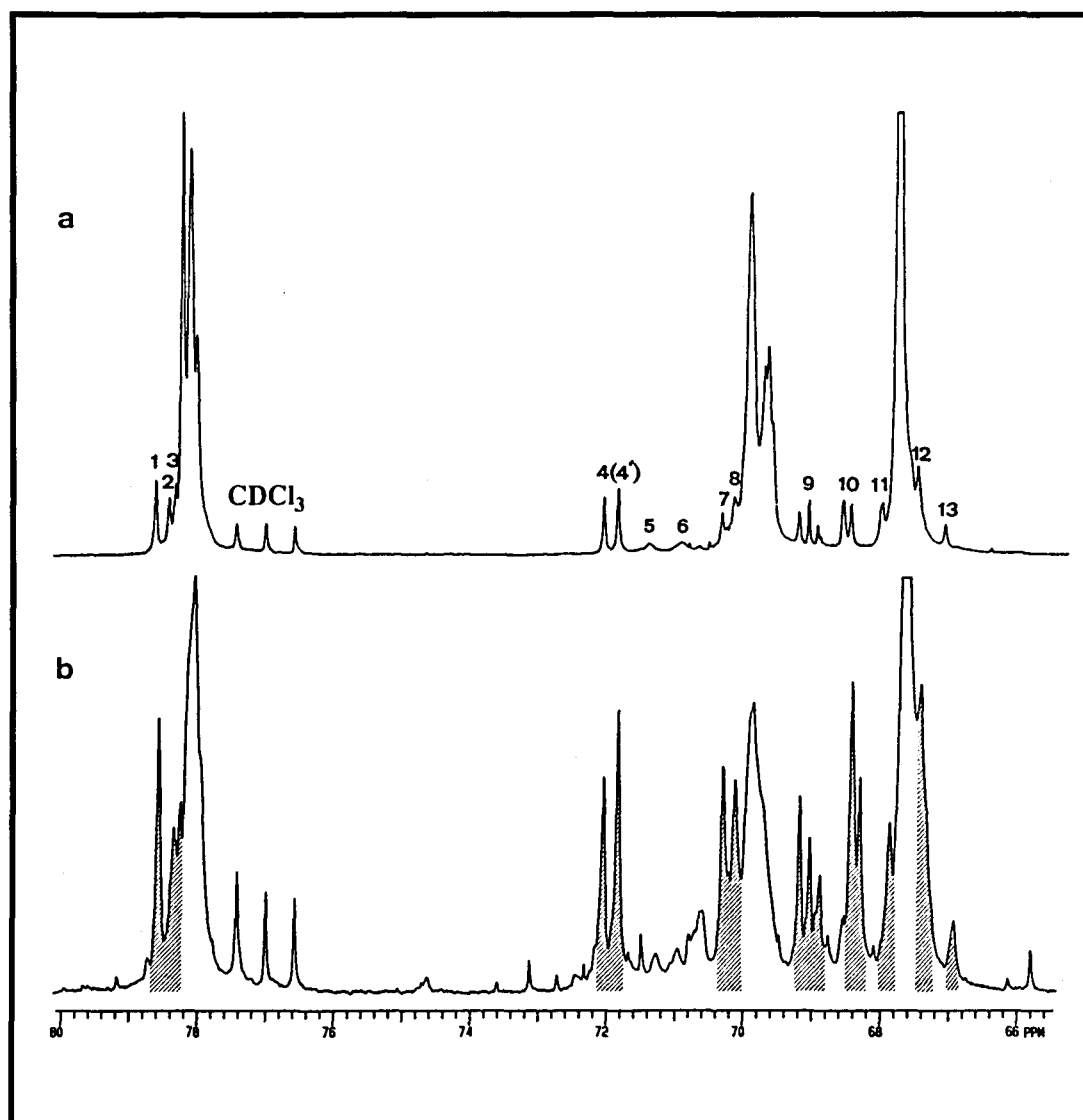


Figura 48 - Fragmento de los espectros de RMN de ^{13}C de dos fracciones de PFGE de distinto peso molecular. a) $\bar{M}_n = 3000$ b) $\bar{M}_n = 800$

Resultados y discusión: Homopolimerización

Las señales correspondientes a los grupos finales deben aumentar su intensidad relativa a medida que disminuye el peso molecular de la muestra, lo que no ocurre con las correspondientes a las irregularidades, cuya intensidad debe permanecer invariable debido a que la proporción de las mismas depende del tipo de mecanismo y es independiente, al menos en principio, de la longitud de la cadena.

Si comparamos los dos espectros anteriores (**figura 48**) podemos comprobar que en el espectro de la fracción oligomérica (**b**) las señales correspondientes a los picos **1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13**, como era de esperar, han aumentado su intensidad relativa de tres a cuatro veces con respecto a la fracción de mayor peso molecular (**a**). Sin embargo, no se produce un aumento en la misma proporción para las señales correspondientes a los picos **5 y 6** indicando que éstas pueden atribuirse a irregularidades de la cadena polimérica.

Además de estas señales, en la fracción oligomérica se pueden observar otras que no aparecen en el espectro del polímero y que son debidas probablemente a estructuras cíclicas y lineales compuestas por dos o tres unidades de FGE.

Para acabar de establecer el origen y naturaleza de estos picos, se realizaron experiencias de DEPT¹³⁸ (**figura 49**) y se calcularon los tiempos de relajación T_1 para las señales que aparecen entre 80 y 65 ppm, utilizando la técnica de inversión/recuperación de poblaciones^{149,151}.

Los resultados obtenidos, que se recogen de forma conjunta en la **tabla 1** muestran que, como era de esperar, los tiempos de relajación para las señales asignadas a las irregularidades de cadena, son del mismo orden que para los carbonos de la cadena regular.

Por el contrario las señales correspondientes a los grupos finales de cadena, presentan tiempos de relajación superiores, como resultado de la mayor movilidad de éstos^{144b,149}.

Así pues, con la aplicación conjunta de estos criterios se confirman las distinciones realizadas anteriormente, quedando por resolver todavía la asignación de cada señal a un núcleo o grupo de núcleos concreto, labor que se desarrollará en los próximos dos apartados.

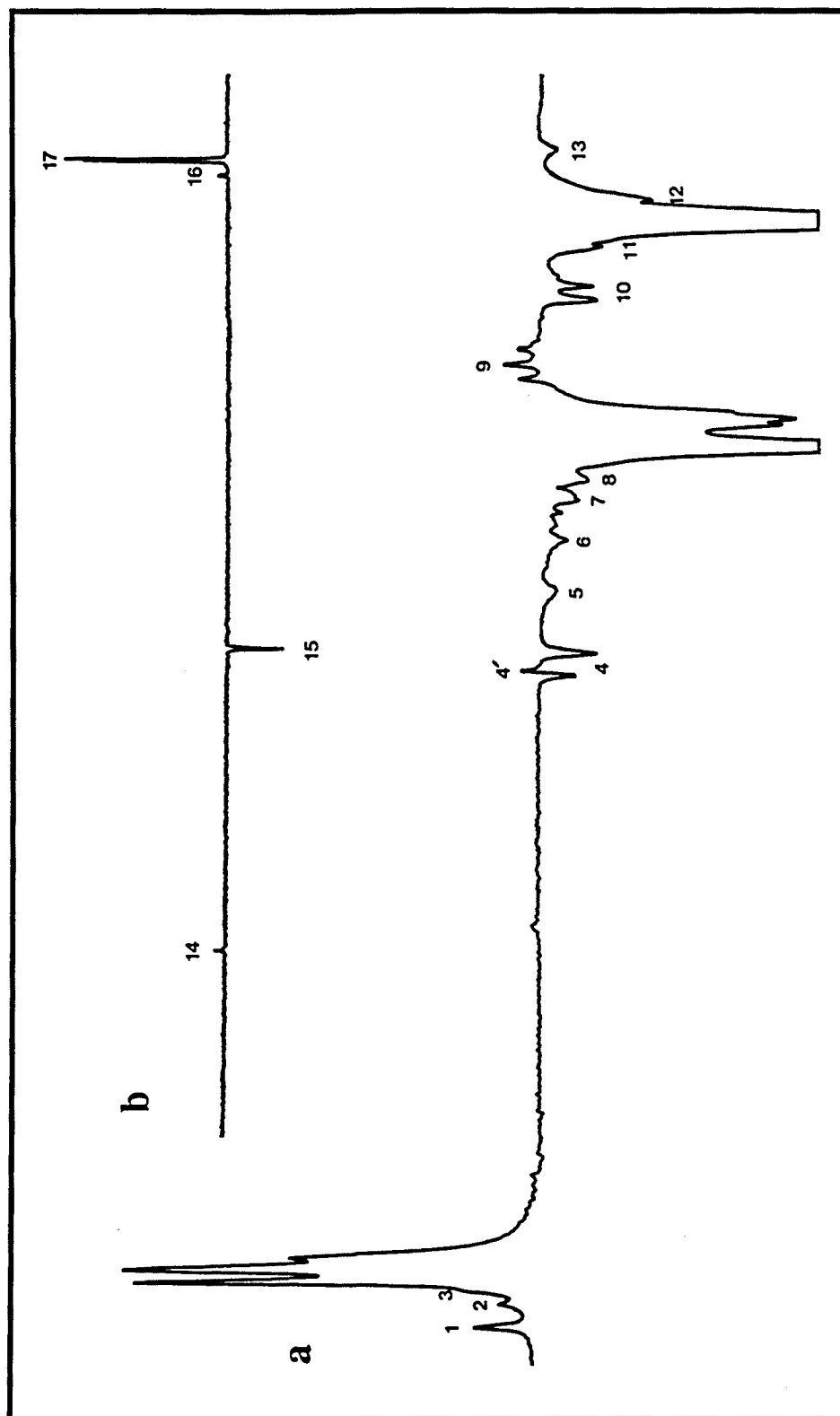


Figura 49 - Experiencia de DEPT para la fracción soluble del PFGE. a) Zona de 79 a 66 ppm. b) Zona de 65 a 20 ppm.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Señal en Fig. 47	δ (ppm)	DEPT	$T_1 (\pm 2\%)*$	Asignación
1	78.67	CH	0.361	GF
2	78.47	"	0.413	GF
3	78.32	"	0.387	GF
a	78.26	"	0.257	Cadena principal
a	78.14	"	0.262	Cadena principal
a	78.04	"	0.254	Cadena principal
4 (4')	72.07	CH ₂ + CH	*	GF
4	71.89	CH ₂	0.242	GF
5	71.32	"	0.183	IC
6	70.88	"	0.165	IC
7	70.39	"	*	GF
8	70.21	"	*	GF
b	69.96	"	0.161	Cadena principal
b	69.76	"	*	Cadena principal
b	69.70	"	0.153	Cadena principal
b	69.63	"	0.145	Cadena principal
9	69.24	CH	0.317	GF
9	69.10	"	0.467	GF
9	68.97	"	*	GF
10	68.60	CH ₂	0.319	GF
10	68.48	"	0.260	GF
11	68.04	"	*	GF
c	67.82	"	0.174	Cadena principal
12	67.53	"	*	GF

Señal en la Fig.47	δ (ppm)	DEPT	T ₁ ($\pm 2\%$)	Asignación
13	67.11	CH ₂	*	GF
14	56.57	CH		GF
15	43.33	CH ₂		GF
16	22.60	CH ₃		GF
17	21.98	"		GF
17	21,89	"		GF

Tabla 1 - Valores de desplazamiento químico, tiempo de relajación y tipo de carbono, para las principales señales del espectro de la fracción soluble del PFGE (GF = grupo final de cadena; IC = irregularidad de cadena).

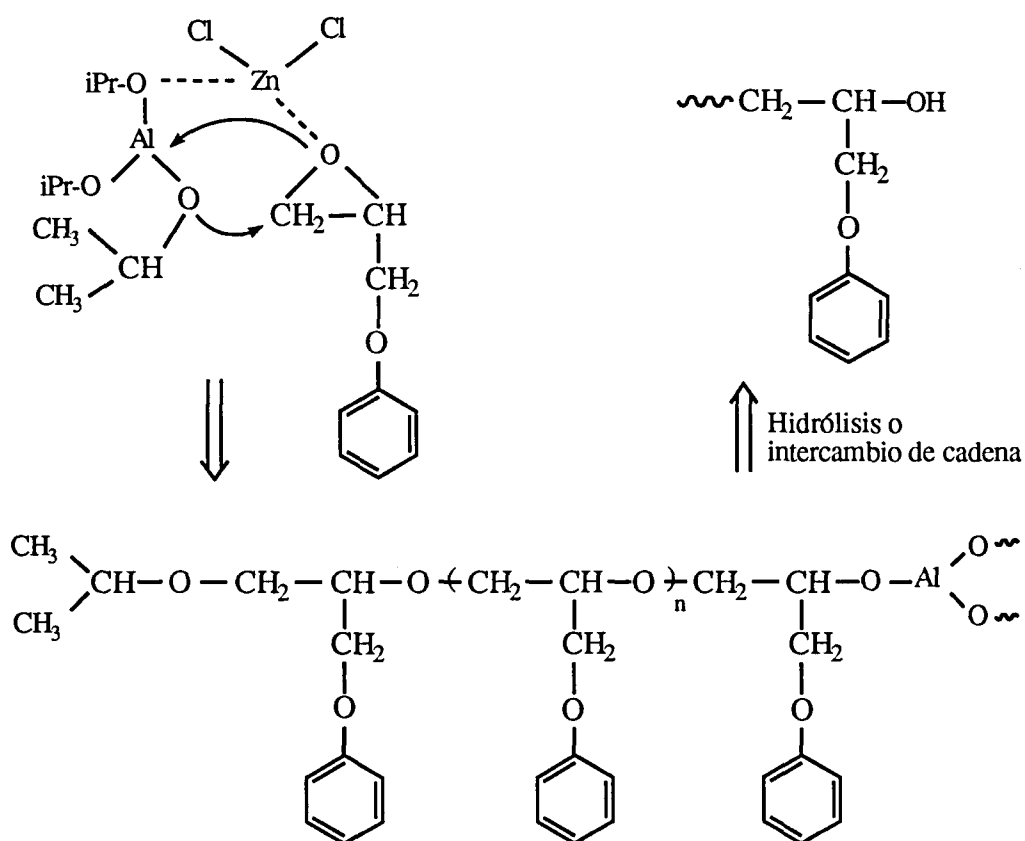
*Nota: Debido a su baja intensidad y escasa resolución, no se pudieron obtener los valores exactos de T₁ para estas señales, sin embargo, cualitativamente se pudo comprobar que sus tiempos de relajación eran superiores a los de los carbonos metilénicos de la cadena.

3 - DETERMINACION DE LOS GRUPOS FINALES.

En una polimerización llevada a cabo a través de un mecanismo aniónico coordinativo, los grupos inicial y final de cadena que cabe esperar son: un grupo isopropóxido inicial, procedente del ataque del AIP del aducto iniciador y un grupo hidroxilo final, resultante de la hidrólisis del complejo organoaluminico responsable del crecimiento de la cadena. Este grupo se origina en el estadio de precipitación y tratamiento de la mezcla polimérica, o simplemente, durante el proceso de polimerización, por reacciones de intercambio de cadena, como se representa en el siguiente esquema.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Si tenemos en cuenta que el proceso de polimerización es regioregular, es de esperar que el grupo isopropóxido esté unido a un carbono primario, mientras que el hidroxilo lo esté a un carbono secundario.



Si se analizan las señales numeradas que aparecen en el espectro y que se atribuyen a grupos iniciales y finales de cadena (**figura 47**), parece evidente que deben de existir otros tipos de iniciación/terminación que justifiquen su elevado número. A pesar de ello destacan varios grupos de señales que por su intensidad relativa proceden sin duda de los grupos mayoritarios esperados.

Un intento para calcular empíricamente los desplazamientos químicos de los carbonos de la unidad terminal condujo, al igual que sucedió para el caso de los carbonos de la cadena principal, a resultados que diferían de todos los valores observados, indicando que este método no puede aplicarse como tal. Por el

contrario, se obtuvieron mejores aproximaciones cuando las correlaciones se realizaron a partir de los desplazamientos químicos observados para compuestos modelo de naturaleza similar al fragmento buscado.

Es por ésto, que para todos los estudios que se comentarán a continuación, se utilizaron numerosos compuestos modelo, cuya preparación se describe en la parte experimental y cuya determinación estructural por RMN, así como los distintos estudios de desplazamiento químico, se recogen al final de este capítulo en forma de anexo (Anexo I: Compuestos modelo, pág. 159).

3.1 - ASIGNACION DE LOS GRUPOS HIDROXILO.

3.1.1 - Estudio por RMN de protón.

Los protones correspondientes a los carbonos que soportan los grupos hidroxilo finales de cadena, no pueden detectarse por RMN de ¹H ya que quedan incluidos dentro de la zona comprendida entre 3.5 y 4.2 ppm, que es donde aparecen el resto de los protones de la parte alifática del polímero (**figura 41**)

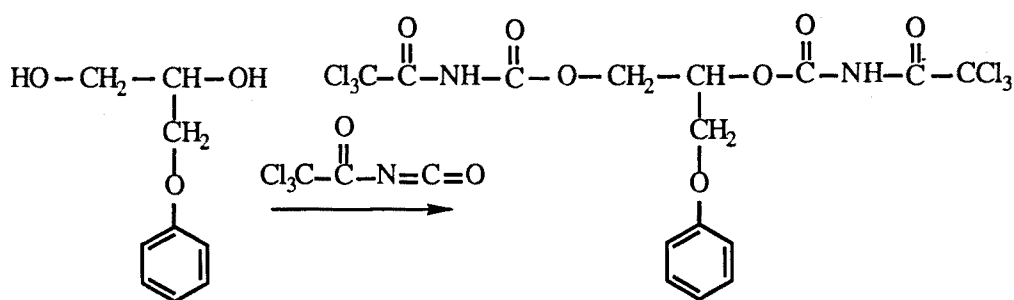
Sin embargo, pueden llegar a visualizarse transformando el grupo hidroxilo en el correspondiente carbamato por reacción con tricloroacetilisocianato (TAI)¹⁵²⁻¹⁵⁸. Al transformarse en el derivado, los protones del carbono directamente unido al grupo OH, experimentan un desapantallamiento cuya magnitud es función del tipo de alcohol de que se trate, así los desplazamientos observados son:

Alcohol		Desplazamiento observado con TAI
1º	CH ₂ OH	+ 0.5 a + 0.9 ppm
2º	CH-OH	+ 0.9 a + 1.7 ppm

Resultados y discusión: Homopolimerización

Con el fin de establecer con mayor aproximación dónde aparecen dichos protones y cuál es el desplazamiento producido al reaccionar con el TAI, se realizó un estudio modelo utilizando el 3-fenoxi-1,2-propanodiol, molécula que fue escogida por su similitud estructural a un extremo de cadena y por poseer los dos tipos de grupos hidroxilo (1º y 2º) lo cual permitirá la asignación de los dos tipos de funcionalidad.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:



Agrupación	δ (ppm)	δ (ppm) con TAI	$\Delta \delta$	δ NH
CH ₂ OH	3.79 *	4.68 *	+ 0.89	8.55
CH-OH	4.10 **	5.52 **	+ 1.42	8.58
CH ₂ O-Ar	4.03	4.25	+ 0.22	----

* Dos dobles dobletes.

** Un multiplete con poca resolución.

De estos resultados se desprende que el metileno y el metino que soportan los grupos hidroxilo en el PFGE, generarán señales a 5.5 y 4.7 ppm respectivamente al formar el compuesto de adición con el TAI.

Como se ha comentado previamente, en un principio solamente cabe esperar en el PFGE la presencia de grupos hidroxilo secundarios, ya que la existencia de los primarios sólo puede deberse a una irregularidad en la adición de la unidad monomérica final, lo cual es improbable en un sistema de polimerización de probada regioselectividad. De todas maneras en el estudio se contempló esta posibilidad con el fin de corroborar las premisas consideradas anteriormente.

En ese sentido se realizaron las experiencias de desplazamiento con TAI con tres muestras de polímero distintas, las dos primeras consistieron en la fracción amorfa y la oligomérica, del polímero obtenido con el sistema AIP/ZnCl₂ (Mon/Inic. 100/1; Zn/Al = 0.5), como tercera muestra, se utilizó un PFGE obtenido utilizando como sistema iniciador AIP solo (Mon/Inic. 50/1). Este último por poseer un elevado número de irregularidades en la cadena es de esperar que contenga un porcentaje apreciable de grupos OH primarios. Los resultados obtenidos para estas experiencias se comparan en las **figuras 50 y 51**.

Del análisis del espectro correspondiente a la fracción soluble del PFGE, obtenida empleando un iniciador de tipo coordinativo (2), se desprende que sólo contiene grupos OH secundarios, como lo indica la señal en forma de multiplete a $\delta = 5.32$ ppm, y como era de esperar para un polímero altamente regular.

Cuando se compara este último con el espectro de la fracción oligomérica (3), puede observarse que, además de la señal debida al OH secundario, que continua siendo la más importante, aparece una nueva señal de baja intensidad que presenta la multiplicidad y desplazamiento esperados según el modelo (dos dobles dobletes centrados a $\delta = 4.65$ ppm), para el caso del hidroxilo primario.

Por último, si se analiza el espectro del PFGE obtenido con AIP como iniciador (4), se comprueba que continúan observándose las dos señales debidas al OH 1º y 2º, si bien en este caso la señal correspondiente al OH 1º posee una mayor intensidad relativa, respecto a la del OH 2º.

Esto está de acuerdo con la mayor irregularidad de este polímero, que también se manifiesta evidentemente en las unidades finales de cadena, haciendo que aumente considerablemente el porcentaje de grupos OH primarios.

Resultados y discusión: Homopolimerización

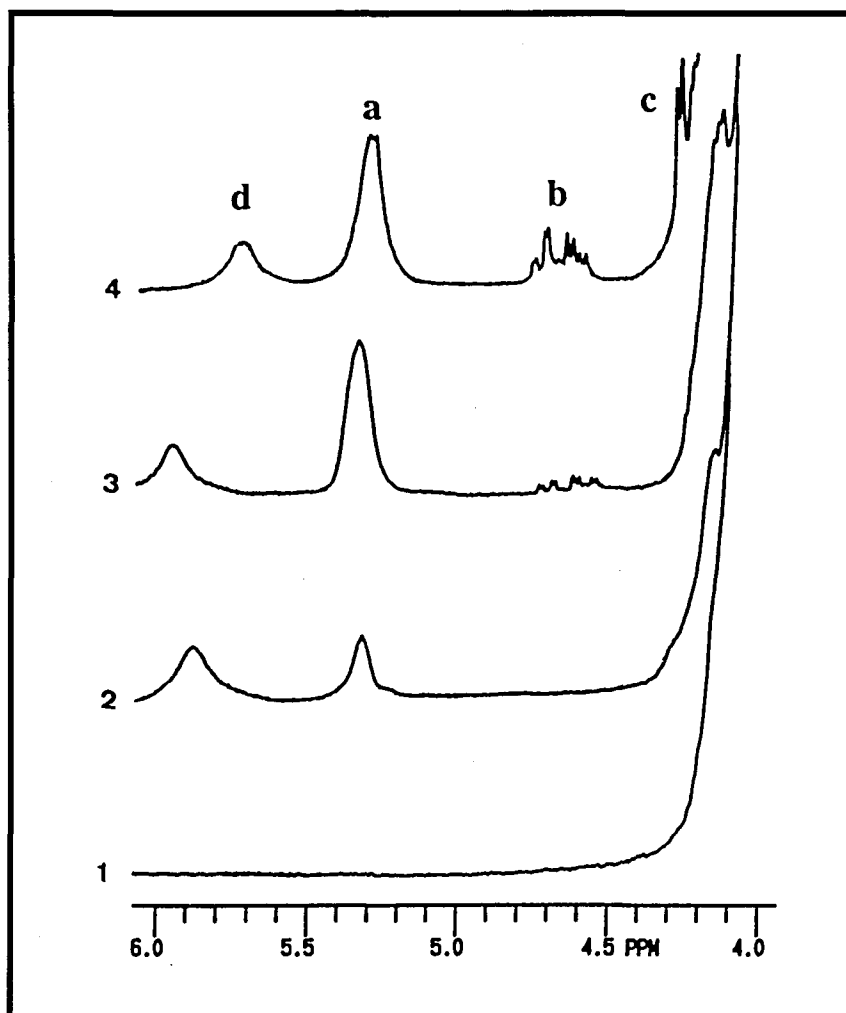
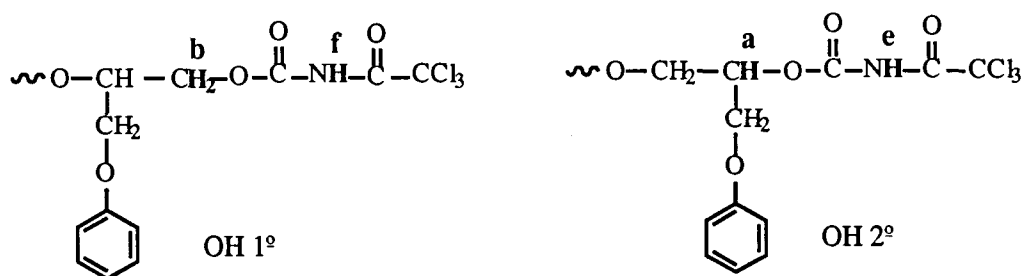


Figura 50 -Espectros de RMN de ^1H de 1) PFGE regular $\bar{M}_n = 3500$; 2) PFGE regular + TAI; 3) PFGE oligómero ($\bar{M}_n = 850$) + TAI y 4) PFGE irregular ($\bar{M}_n = 1900$) + TAI.

c - Señal de los restantes protones de la unidad monomérica final.

d - Tricloroacetamida procedente de la reacción del TAI con el agua

Es de destacar, que la diferenciación entre los dos distintos tipos de OH se puede observar también en el desdoblamiento del pico correspondiente al protón imídico del uretano ($\delta \sim 8.5$ ppm) (**Figura 51**).

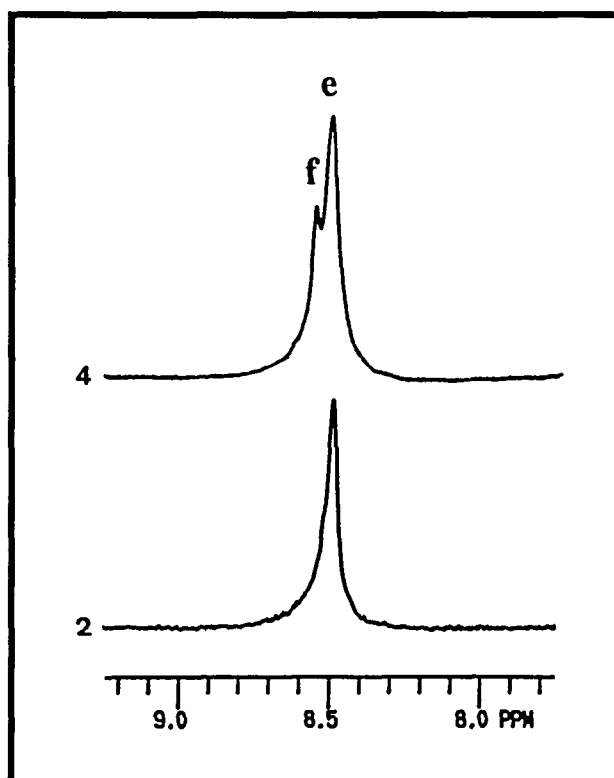


Figura 51 -Fragmento del espectro de ^1H RMN correspondiente al protón imídico para el PFGE totalmente regular (2) y para el altamente irregular (4).

Las señales correspondientes a los protones metínicos y metilénicos de los grupos hidroxilo del polímero derivatizado (**a** y **b** respectivamente), pudieron integrarse para su cuantificación^{159,160}. Los resultados obtenidos, que se recogen en el capítulo de cuantificación (págs. 194-196), indican que entre el 85 y el 98 % de las moléculas de polímero contienen un grupo hidroxilo secundario, comprobándose así que es éste el principal grupo final de cadena.

Resultados y discusión: Homopolimerización

3.1.2 - Estudio por RMN ¹³C.

Como se ha podido comprobar anteriormente, los grupos hidroxilo presentes en el PFGE obtenido con el sistema iniciador AIP/ZnCl₂, son mayoritariamente secundarios.

Para poder asignar cuáles de las múltiples señales del espectro corresponden a la unidad final hidroxilada, se recurrió nuevamente a la variación de desplazamiento químico por derivatización. Esta técnica, que ha sido empleada ampliamente en el campo de la RMN de protón, lo ha sido de forma muy reducida para la RMN de ¹³C¹⁶¹, siendo muy pocas las referencias existentes sobre todo cuando se aplica al campo de los polímeros^{118,155}.

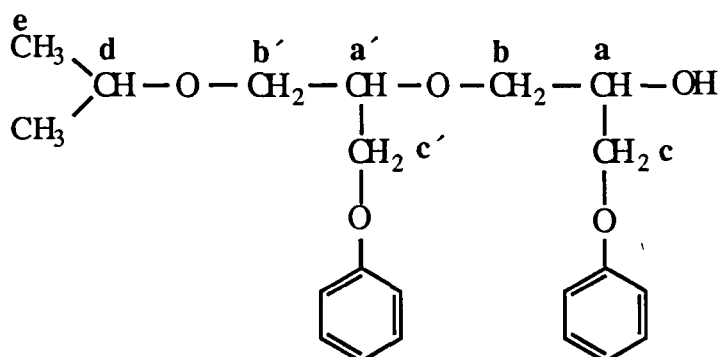
La derivatización de un compuesto hidrofílico como tricloroacetiluretano (por reacción con TAI) o como trifluoroacetato (por reacción con TFAA) produce desplazamientos considerables en los 2 o 3 carbonos contiguos al que soporta el grupo funcional. Estos desplazamientos, de distinta magnitud y sentido según la posición del carbono considerado, han sido estudiados en el caso del TAI por A. K. Bose, para diferentes alcoholes de cadena completamente carbonada¹⁶¹.

Cuando se llevaron a cabo las primeras derivatizaciones con compuestos modelo, se observó que los desplazamientos producidos no correspondían en magnitud con los publicados, poniéndose de manifiesto de nuevo el fuerte efecto de pantalla que produce la existencia de un oxígeno éter en las posiciones β al carbono hidrofílico (caso de todos los poliéteres derivados de los compuestos oxiránicos).

Fue preciso por tanto, antes de aplicar esta técnica de caracterización, realizar un detallado estudio de los desplazamientos producidos por la derivatización con el TAI y el TFAA sobre numerosos alcoholes modelo, primarios y secundarios, todos ellos con oxígenos en β.

Los resultados obtenidos, que se recogen y comentan en la correspondiente sección del anexo, permitieron calcular los desplazamientos esperados para compuestos de mayor complejidad, pero de estructura similar.

Para poder calcular los desplazamientos químicos de los distintos carbonos de la unidad final, se tomó como modelo la molécula del dímero del fenilglícidiléter [1,4-bis(fenoximetil)-7-metil-3,6-dioxa-octan-1-ol (DFGE)], la estructura del cual se representa a continuación:



Este compuesto, cuya asignación se recoge en el anexo I de este capítulo (páginas 159 a 165), reproduce exactamente los dos últimos eslabones de la estructura buscada por lo que es de esperar, que los desplazamientos para la unidad final en el polímero, sean muy parecidos a los observados en esta molécula.

Así, en primer lugar se procedió a registrar los espectros en cloroformo de una muestra de PFGE soluble, a la cual se le habían añadido las cantidades adecuadas de TAI en un caso y de TFAA en el otro. También, con el fin de asegurar la correcta identificación de las señales, se realizaron en cada caso experiencias de DEPT.

Los espectros obtenidos, que se comparan en la **figura 52**, muestran que sólo las señales **4**, **9** y **10** del espectro experimentan un notable cambio en su desplazamiento. Las demás señales permanecen invariables excepto, por pequeños cambios que son imputables a los cambios de polaridad del medio debidos al exceso de reactivo empleado.

Si se observa detenidamente la evolución seguida, se puede comprobar que los grupos de señales **4**, **9** y **10** del espectro (**a**) (formadas por 2 o 3 picos), experi-

Resultados y discusión: Homopolimerización

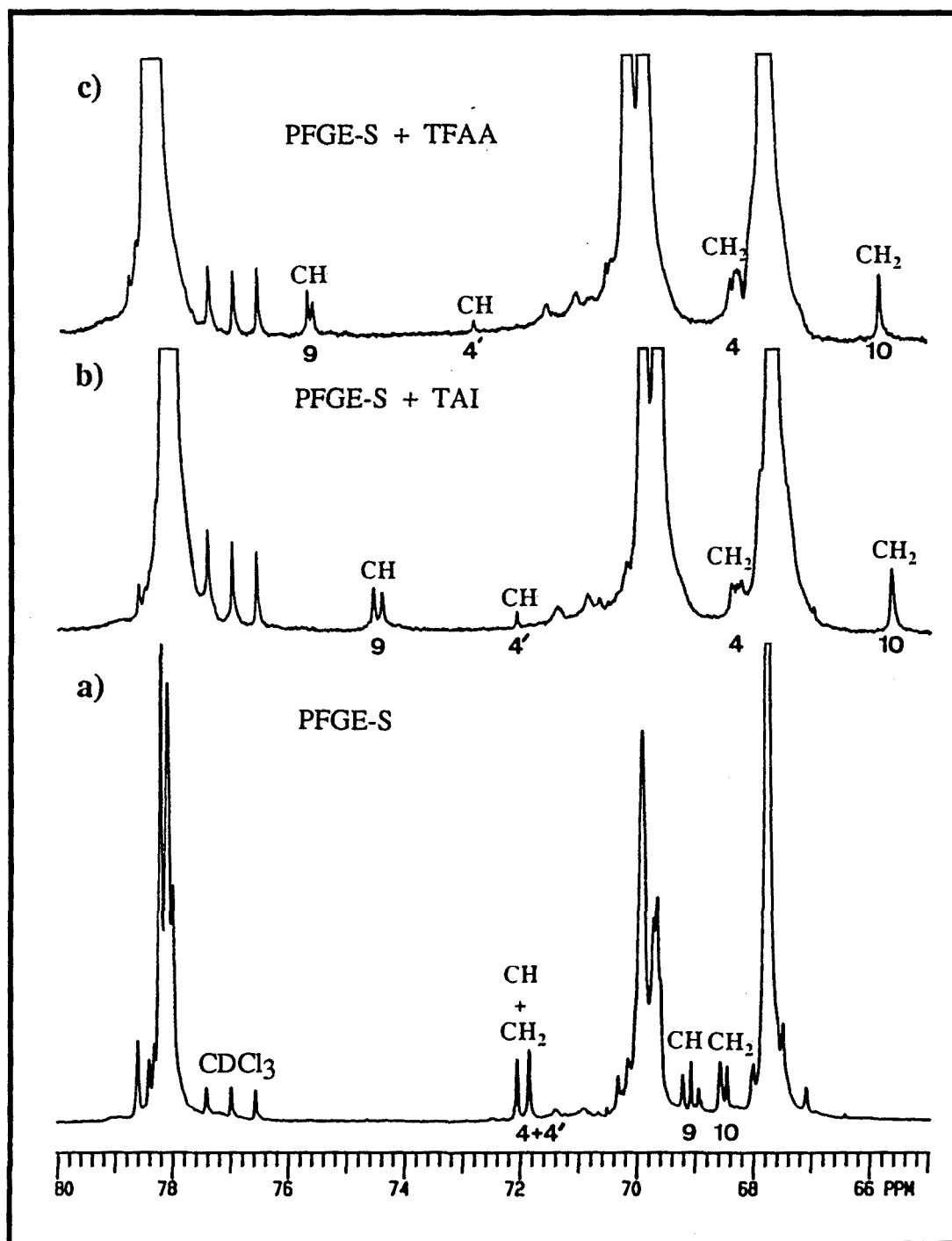


Figura 52 - Espectros de RMN de ^{13}C del PFGE atáctico:

a) Sin reactivo derivatizante. b) Con la adición de TAI c) Con la adición de TFAA. (Derivatización realizada "in situ" en deuterocloroformo).

mentan un desplazamiento. Esto parece indicar que la multiplicidad que presentan no puede deberse a la existencia de carbonos de distinta naturaleza y más bien es atribuible a un fenómeno de sensibilidad hacia la tacticidad de la cadena.

Teniendo en cuenta estas consideraciones parece evidente, que los tres grupos de señales mencionados corresponden a los tres carbonos de la unidad terminal hidroxílica. En la siguiente tabla se recogen los desplazamientos químicos observados para las tres señales del polímero (**P**) y se comparan con los valores obtenidos al realizar las mismas experiencias de derivatización con la molécula modelo de DFGE (**M**) (páginas 168 y 169 del anexo I)

Señal	DEPT	Sin reactivo		+ TAI		+ TFAA		Asignación
		P	M	P	M	P	M	
4	CH ₂	72.1	72.2	68.3	68.2	68.3	68.4	O-CH ₂
9	CH	69.1	69.1	74.5	74.4	75.6	75.6	CH-OH
10	CH ₂	68.4	68.4	65.6	65.4	65.7	65.6	CH ₂ -O-Ar

Como puede comprobarse, para los tres carbonos, los valores de δ obtenidos para el PFGE presentan muy buena concordancia con los observados para la molécula modelo.

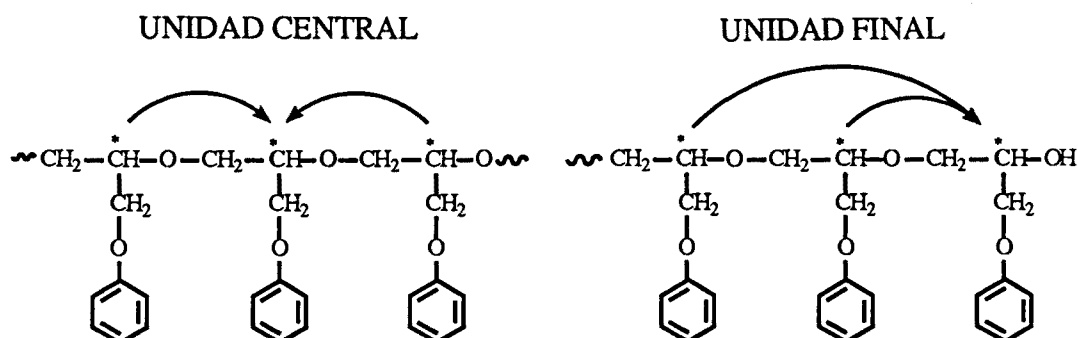
Si comparamos, para cada señal, la magnitud del desplazamiento experimentado en presencia de TAI o de TFAA se observa que el carbono en α al grupo hidroxilo (señal 9) experimenta un desapantallamiento de ~ 5.3 ppm en el derivado con TAI y de ~ 6.4 ppm en el derivado con TFAA; por el contrario los carbonos que estan en las posiciones β muestran un apantallamiento de ~ 3.9 ppm para el caso del carbono que forma parte de la cadena (señal 4) y de ~ 2.8 ppm para el perteneciente a la ramificación (señal 10), tanto en el caso del derivado con TAI como para el de TFAA. Cabe señalar que en el caso de la señal 4, la derivatización

Resultados y discusión: Homopolimerización

pone de manifiesto la presencia de un carbono metínico (4'), que ya se había observado por experiencias de DEPT (figura 49).

Cabe destacar también que la magnitud de los desplazamientos obtenidos en el polímero son del mismo orden que los observados tanto para el estudio de otros modelos como para la molécula de DFGE (págs. 159-169, anexo I).

Un análisis en mayor profundidad de cada una de estas señales del espectro de la **figura 52 a**, muestra que poseen la multiplicidad esperada para un fragmento normal de la cadena: una triada para el carbono metínico y una diada por cada carbono metilénico. Este comportamiento implica que la sensibilidad de la unidad final hacia la tacticidad de la cadena, es muy superior a la mostrada por las unidades centrales ya que en este caso una sensibilidad de triada supone la influencia de un centro asimétrico situado a mayor distancia tal y como puede verse en el esquema siguiente:



Esta mayor sensibilidad también se pone de manifiesto al constatar que, para la unidad final, el carbono metilénico correspondiente a la ramificación, aparece como una diada mientras que en el polímero solo era distinguible una sola señal.

Es de destacar que en los estudios realizados con el compuesto modelo (DFGE) se pudo apreciar una considerable pérdida de sensibilidad hacia la tacticidad (tabla 2, anexo I), al pasar del compuesto hidrofílico al correspondiente derivado con TAI, pérdida de sensibilidad más manifiesta en el caso del derivado trifluoroacetilado. Este comportamiento también se pudo observar de forma parcial en el polímero y se recoge en la tabla siguiente:

Caracterización por RMN

Grupo	PFGE		PFGE + TAI		PFGE + TFAA	
	δ	$\Delta \delta$	δ	$\Delta \delta$	δ	$\Delta \delta$
CH-OH	69.24 69.10 68.97	0.27	74.55 74.40	0.15	75.69 75.60	0.090
CH ₂ cad.	72.07 71.87	0.20	68.38 68.34 68.28 68.22	0.16	68.36 68.34 68.28 68.19	0.017
CH ₂ ram.	68.60 68.48	0.12	65.63	0.0	65.79	0.0

Así, como puede verse, el carbono metínico con sensibilidad de triada, aparece como una diada cuando se trata con TAI y como una diada con las señales muy juntas cuando se trata con TFAA. La diada correspondiente al metileno lateral, pierde completamente su sensibilidad y aparece como una sola señal en ambos casos. Por el contrario, el metileno de unidad final de la cadena, a pesar de que también experimenta una menor separación entre las distintas señales, parece aumentar su sensibilidad en el caso de los derivados, ya que se pueden observar al menos cuatro picos (sensibilidad de tetraada).

Por el cálculo, mediante integración, de las áreas de las distintas señales de los carbonos metínico y metilénico de la cadena lateral correspondientes a la unidad final, se llegó a valores del porcentaje de diadas isotácticas similares a los calculados a partir de las señales de la cadena principal, lo que corrobora la bondad de las asignaciones realizadas anteriormente. El cálculo no pudo realizarse con exactitud para el metileno de la cadena ya que su área incluye un carbono metínico (4') que se encuentra superpuesto, según se ha comentado anteriormente.

De esta forma, si se comparan las áreas de las señales de la unidad final con las de la cadena central, se comprueba que en ambas unidades, las distintas diadas y

Resultados y discusión: Homopolimerización

triadas, presentan las mismas relaciones, lo que hace suponer que el comportamiento respecto a los desplazamientos químicos, es el mismo para todas las unidades de la cadena y que la asignación de las distintas diadas y triadas es análoga a la realizada para la cadena principal, es decir, la señal con desplazamiento más alto corresponde a la diada isotáctica y la de menor desplazamiento a la diada sindiotáctica.

Así pues podemos resumir que las señales **4**, **9** y **10** corresponden a la agrupación final de cadena con un grupo hidroxilo 2° y presentan la misma tacticidad que se había observado en la cadena principal.

En la comparación realizada anteriormente entre los desplazamientos de los carbonos pertenecientes a las unidades centrales y final de la cadena, se ha podido comprobar que el cambio de un enlace éter por un grupo hidroxilo afecta de forma importante a dichos desplazamientos. Teniendo en cuenta la magnitud de esta variación, puede preverse que el efecto del grupo hidroxilo se manifieste también más allá de los carbonos de la última unidad, aunque de forma mucho más atenuada en función de la mayor distancia.

Es por esta razón que a continuación se estudiaron las restantes señales del espectro de la **figura 47** para averiguar si alguna de ellas correspondía también a las unidades vecinas a la agrupación final estudiada.

Como ya se ha mencionado, los dos grupos finales predominantes en el PFGE, son el hidroxilo y el isopropóxido, por lo que, en consecuencia, deben producir señales de mayor intensidad que el resto de grupos finales minoritarios.

Si se comparan las intensidades, en espectros realizados en condiciones cuantitativas^{145c}, para las distintas señales correspondientes a dichos grupos finales, se puede observar que, además de las ya estudiadas, existen otras (**1**, **2**, **3**, **7**, **8**, **11** y **12**) que por su intensidad pueden relacionarse con los dos grupos finales anteriormente citados.

Con el fin de discernir cuáles de estas señales pueden relacionarse con la unidad final hidroxílica, se estudiaron los espectros de diferentes muestras de poli(fenilglicidiléter) preparadas con distintos iniciadores, centrándose en los desplazamientos de los picos de interés.

Los polímeros utilizados fueron escogidos por poseer estructuras y grupos finales conocidos y fácilmente detectables en función de los bajos pesos moleculares de las distintas muestras. Estos PFGE fueron obtenidos utilizando como iniciadores:

a) Hidróxido potásico, KOH: polímero constituido por secuencias regulares y es completamente atáctico, presentando como únicos grupos finales unidades con OH secundarios.

b) ter-Butóxido potásico, K(t-BuO) : polímero también formado por secuencias regulares y atáctico. Como grupos finales presenta un t-butóxido unido a un carbono primario y un OH unido a un secundario.

c) Isopropóxido de aluminio, AIP: polímero formado por secuencias irregulares y con grupos isopropóxido y OH unidos a carbonos primarios y secundarios. Este polímero posee un elevado contenido de secuencias irregulares y un determinado porcentaje del mismo es de naturaleza cíclica.

En la tabla siguiente se recogen los desplazamientos de las señales **1, 2, 3, 7, 8, 11 y 12** para cada uno de los distintos PFGE:

	AIP/ZnCl ₂	KOH	K t-BuO	AIP
1	78.67	78.63	78.65	78.63
2	78.47	78.42	78.42	78.45
3	78.32	-----	-----	78.30
7	70.39	70.38	70.39	*
8	70.21	70.18	70.18	*
11	68.04	-----	67.95	67.96
12	67.53	67.50	67.51	67.52

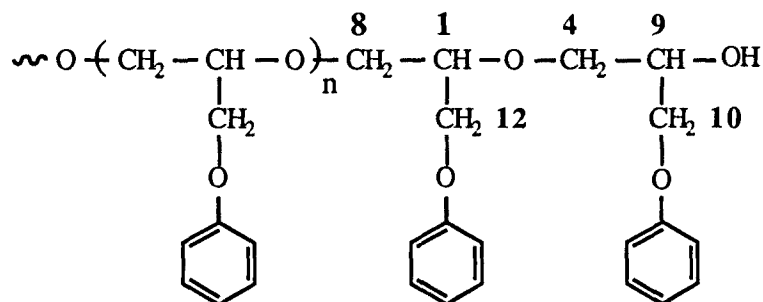
* Las señales aparecen superpuestas a las correspondientes a las irregularidades de cadena.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Como puede observarse las señales **1, 2 7, 8 y 12** aparecen en los espectros de todos los polímeros mientras que la **3** y la **11**, sólo lo hacen en las muestras que han sido obtenidas utilizando el sistema iniciador AIP o K(t-BuO) y que por lo tanto deben relacionarse con la presencia de grupos alcóxido finales (isopropóxido o t-butóxido)

El hecho de que en el espectro del PFGE (KOH) sólo las señales **1, 8 y 12** posean la misma intensidad que el resto de señales de la unidad hidroxílica final, parece indicar que éstas pertenecen a dicho extremo de cadena y teniendo en cuenta que, como cabría esperar, su desplazamiento es muy similar al de los carbonos de una unidad central de la cadena, se puede concluir que dichas señales corresponden respectivamente a los carbonos metínico, metilénico de la cadena y metilénico de la ramificación, de la unidad inmediatamente anterior al extremo hidroxílico.

En la siguiente figura se recogen las asignaciones realizadas para el extremo de la cadena con el grupo OH secundario:



Las señales **2 y 7** que también aparecen en todos los espectros, poseen una intensidad inferior por lo que parecen deberse a otros tipos de extremos de cadena que no sean el hidroxílico, sin que se haya podido realizar su asignación de forma inequívoca.

Con el fin de comprobar la alta regiorregularidad del polímero atáctico, que debería traducirse en la inexistencia de finales de cadena irregulares, se decidió ampliar el estudio al caso del PFGE irregular obtenido con AIP solo.

Si en el correspondiente espectro (**figura 53 a**), se analizan las regiones donde aparecían los carbonos del extremo de cadena con el hidroxilo secundario para el polímero regular (entre 68.4 y 69.4 ppm), se observa que las señales del carbono metínico y metilénico de la ramificación, forman un solo grupo donde son distinguibles no menos de siete picos. El carbono metilénico de la cadena (**b**), que aparece aproximadamente a 72 ppm, está superpuesto con las señales de las irregularidades de cadena por lo cual no se considera su análisis.

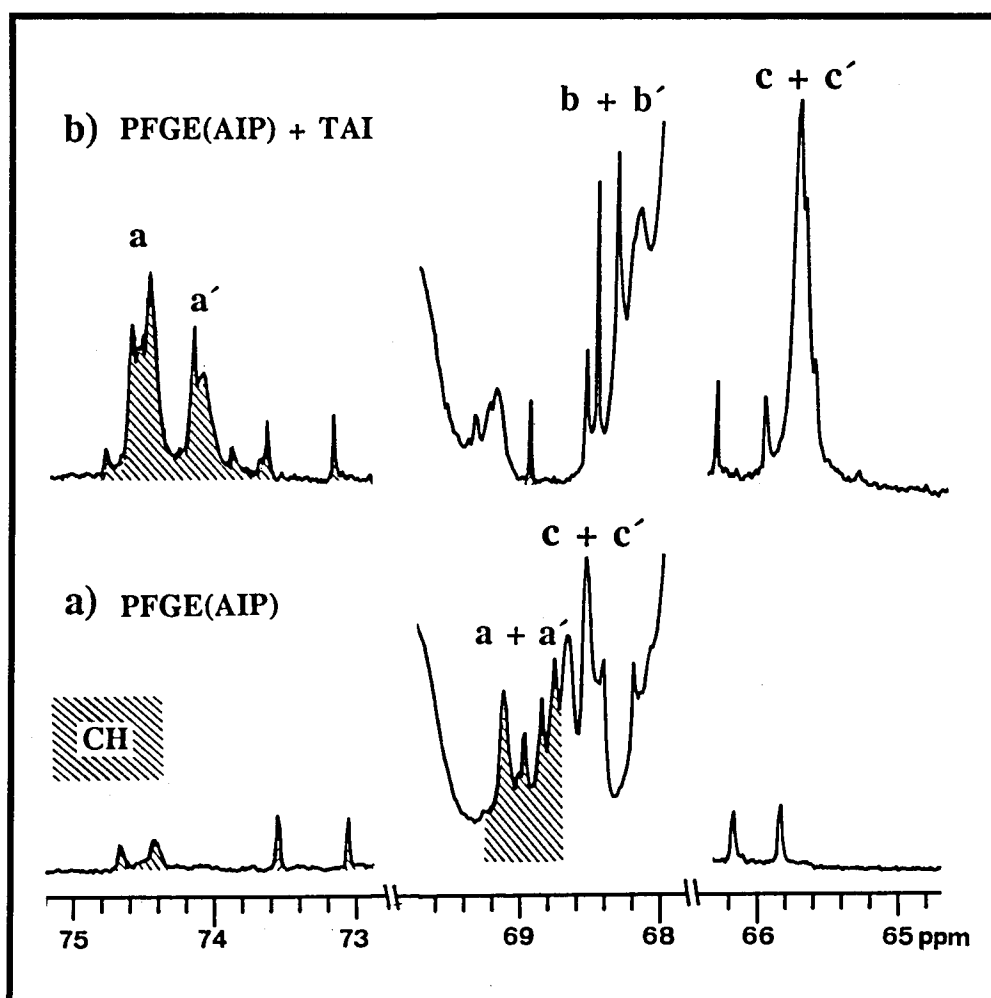


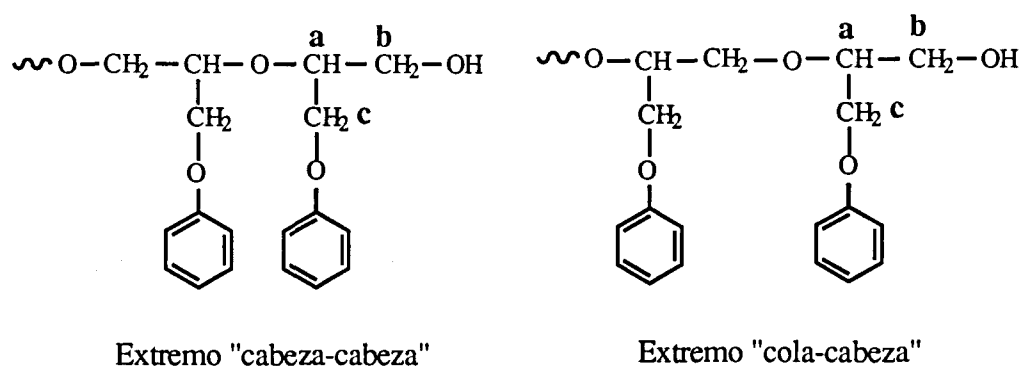
Figura 53 - Espectro de RMN de ¹³C del PFGE irregular sólo y derivatizado con TAI. Los carbonos metínicos del espectro se indican mediante sombreado.

Las observaciones realizadas anteriormente permiten concluir que en el PFGE irregular existen dos tipos de terminación hidroxílica secundaria correspondientes a la unidad final "regular " e "irregular", tal y como se muestra en la siguiente figura:



De la misma forma que existen dos tipos de terminaciones secundarias, a pesar de su relativa menor proporción, también deberían poderse detectar las señales correspondientes a las terminaciones hidroxilo primarias, que se han puesto de manifiesto anteriormente al realizar el estudio por RMN de protón (págs. 97-101).

En principio, también en este caso son posibles dos tipos de terminaciones, ambas de carácter irregular y que corresponden a las uniones "cabeza-cabeza" y "cola-cabeza" de las dos últimas unidades del extremo de la cadena. Estas dos posibilidades se muestran en la figura siguiente:



Si se calculan los desplazamientos químicos de cada carbono partiendo del compuesto modelo 3-fenoxi-2-isopropoxi-1-propanol con las correspondientes correcciones, se obtienen los siguientes valores para cada una de las dos estructuras:

Desplazamiento químico esperado (ppm)		
carbono	"cabeza-cabeza"	"cola-cabeza"
a	75.55	78.35
b	62.53	62.33
c	67.49	67.19

Resultados y discusión: Homopolimerización

En el espectro del PFGE(AIP) (**figura 69** del anexo I, pág. 178) se pueden observar dos señales de carbono metilénico de muy baja intensidad a ~ 62.5 y 61.9 ppm y que pueden asignarse a los dos metilenos hidroxílicos (**b**) de forma inequívoca, ya que al realizar los correspondientes ensayos de derivatización con TAI ambas desaparecen del espectro al desplazarse a campos más bajos. Estas dos señales también pueden observarse en el espectro del PFGE obtenido con cloruro de cinc como iniciador (**figura 68** del anexo I, pág. 177) y que también posee una estructura irregular, sin embargo, no aparecen en los polímeros obtenidos por vía aniónica.

Asimismo, pueden observarse señales con desplazamientos semejantes a los esperados para los restantes carbonos, aunque su asignación no puede realizarse de forma precisa debido a su baja intensidad y al hecho de que aparezcan junto a otras muchas señales.

El análisis realizado hasta ahora ha permitido identificar los cuatro tipos de unidades terminales hidroxílicas presentes en el polímero irregular. Cuando, con los resultados obtenidos, se reexaminó el espectro del PFGE soluble obtenido con AIP/ZnCl₂, se pudo confirmar que no se observaban ninguna de las señales características de las unidades terminales irregulares. Por el contrario, en las distintas fracciones oligoméricas, tal y como se había establecido mediante el análisis por RMN de protón, sí se pudo detectar una pequeña proporción de estos extremos de cadena, indicando que estas fracciones poseen un mayor porcentaje de irregularidades respecto a la soluble.

3.1.3 - Estudio por RMN de ¹⁹F.

El método generalmente empleado desde hace tiempo para distinguir y caracterizar compuestos hidroxílicos sencillos, consiste en su transformación en el correspondiente trifluoroacetato, por reacción con el anhídrido trifluoroacético y su posterior análisis por RMN de ¹⁹F. Así, para los alcoholes simples de cadena

carbonada, se encuentran descritos los diferentes desplazamientos químicos del grupo trifluorometil según se trate de alcoholes primarios o secundarios¹⁶²⁻¹⁶⁵.

La ampliación de esta técnica al campo de los polímeros, ha supuesto en los últimos tiempos un valioso método para el análisis de los grupos OH en oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, habiéndose aplicado a numerosos tipos de compuestos macromoleculares^{155,166,167} en los que ha permitido diferenciar y cuantificar los distintos grupos hidroxilo primarios y secundarios.

Cuando se aplicó esta técnica al PFGE, tanto para la fracción soluble como para el producto de degradación parcial de la insoluble con *n*-butil-litio^{11d,41}, sólo se pudo observar (figura 54) un único pico a $\delta \sim -75.2$ ppm (2), que confirma la existencia de un solo tipo de grupo OH, pero que no presentaba ningún tipo de desdoblamiento debido a la tacticidad como se ha observado en el poli(óxido de propileno)¹⁶⁷ (1).

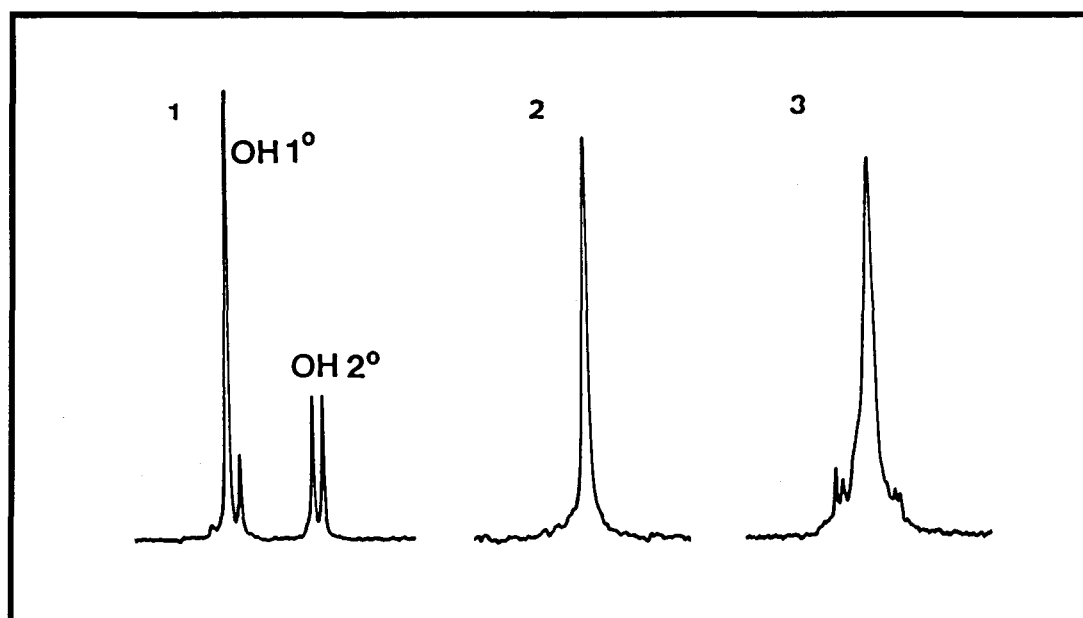


Figura 54 - Espectros de RMN de ^{19}F de los trifluoroacetatos de : 1) PPO acabado en OE , 2) PFGE-Soluble (regular) y 3) PFGE-AIP (irregular). Región de - 74.5 a -75.5 ppm. ($\text{CFCl}_3 = 0$ ppm)

Resultados y discusión: Homopolimerización

Para el caso de muestras oligoméricas o con un elevado número de irregularidades, la señal observada era más ancha y aparecía acompañada de varios picos menores con desplazamientos muy próximos que no permitían realizar fácilmente su análisis (3).

Este diferente comportamiento del PFGE parece estar de acuerdo con el observado por B.A.Komanov y col.¹⁶⁸ en su estudio de la dirección de apertura del anillo en la oligomerización del FGE.

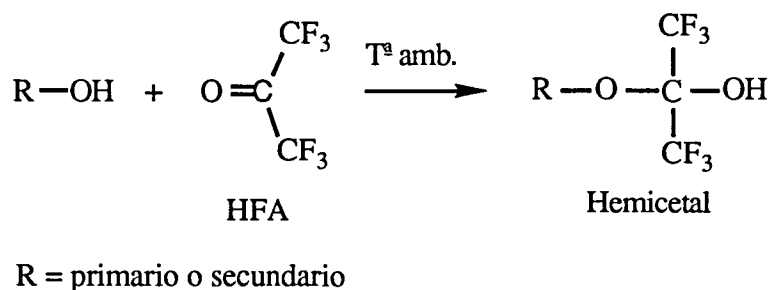
A pesar de la escasa información estructural obtenida, se llevaron a cabo distintas cuantificaciones, siguiendo los procedimientos descritos en la literatura^{159,167} y utilizando como patrón interno el trifluoroetanol (TFE).

Los resultados obtenidos mostraron buenas concordancias con los valores calculados por otras técnicas, si bien sólo se pudo aplicar a un número reducido de muestras ya que, este procedimiento requiere cantidades de polímero generalmente no disponibles en nuestro caso, por lo que este método tampoco parece el más adecuado para la cuantificación de grupos OH.

Otro procedimiento, basado en la RMN de ^{19}F ¹⁶⁹, puesto a punto en la década de los 70 para compuestos sencillos, consiste en la formación de derivados con la hexafluoroacetona (HFA)^{170,171}. Este método también ha sido aplicado, de forma reducida, a polímeros de bajo peso molecular¹⁷²⁻¹⁷³. Sin embargo, el número de publicaciones aparecidas en este campo hasta nuestros días es muy reducido, limitándose en la mayoría de los casos al análisis de oligómeros¹⁵⁸.

La hexafluoroacetona se combina, con numerosos compuestos con hidrógenos activos, para dar aductos de composición definida de forma rápida y cuantitativa (se ha podido comprobar que la reacción de equilibrio se halla totalmente desplazada hacia la derecha¹⁷²).

Con los alcoholes, el aducto es el correspondiente hemiacetal que posee una gran estabilidad debido al efecto de los dos grupos trifluorometil y que se forma según la reacción que se muestra en el siguiente esquema, incluso en el caso de alcoholes relativamente impedidos como es el caso de los alcoholes terciarios.



Este tipo de derivados pueden prepararse fácilmente "in situ" en el mismo tubo de resonancia¹⁷² lo que reduce notablemente el tiempo de análisis y la cantidad de muestra requerida.

Otra ventaja es que la sensibilidad del método es superior a la del basado en los trifluoroacetatos ya que al formarse el derivado con HFA se introducen seis átomos de fluor por cada grupo hidroxilo.

Según los estudios publicados¹⁷¹, el intervalo de desplazamientos en los que suelen aparecer las señales de los derivados de los alcoholes primarios y secundarios es bastante superior al de los correspondientes trifluoroacetatos, por lo que es de esperar un mayor grado de resolución. También en este caso, se describe un desdoblamiento y una multiplicidad de las señales cuando el carbono que soporta el grupo hidroxilo es asimétrico¹⁷¹. Todas estas observaciones parecen indicar que este método es más apropiado para el caso del PFGE.

Antes de efectuar el correspondiente análisis, tal y como se ha procedido en los demás casos, se realizó un estudio detallado con diversos polímeros de estructura conocida y sobre todo, con numerosos compuestos modelo de estructura similar a la de las unidades finales del PFGE con el fin de conocer los desplazamientos de las distintas señales y el límite de sensibilidad del método.

Si bien en la mayoría de trabajos publicados, la derivatización y registro del espectro, se llevan a cabo en acetato de etilo como disolvente, en nuestro caso se optó por el cloroformo deuterado porque elimina el problema de la formación de

Resultados y discusión: Homopolimerización

puentes de hidrogeno con el disolvente, lo cual afecta tanto al valor de los desplazamientos como a la resolución de las señales¹⁷¹.

Los ensayos realizados muestran que, salvo pequeñas excepciones todas las señales de los aductos aparecen en el intervalo comprendido entre $\delta \sim -75.6$ y -83.0 ppm, valores en los que aparecen los picos de la hexafluoroacetona libre y de la hexafluoroacetona hidrato.

Del comportamiento seguido por los modelos, se desprende que los aductos de los alcoholes primarios aparecen en todos los casos como un singlete a $\delta = -81.5$ (± 0.5) ppm, mientras que los correspondientes a los alcoholes secundarios asimétricos lo hacen en forma de dos cuádrupletes bien definidos, cuyo desplazamiento y separación depende de la estructura del compuesto (ver anexo I, pág. 179-184).

En el caso del hemiacetal del DFGE que es una mezcla de diastereoisómeros, se observan claramente dos sistemas de cuádrupletes, perfectamente resueltos, de igual intensidad y que parecen corresponder a los pares (RR + SS) y (RS + SR), equivalentes en el polímero a las diadas isotáctica y sindiotáctica (**figura 55**).

Cuando se registra el espectro para el caso de la fracción soluble del PFGE (recogido en la misma figura), se observa que también aparecen dos dobles cuádrupletes, dos de ellos ligeramente superpuestos y que no se detecta ningún singlete atribuible a la presencia de alcoholes primarios.

Tomando como base la separación entre los distintos cuádrupletes, observada en el caso del 1-fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol, se puede deducir que las señales que aparecen a $\delta = -80.75$ y -82.28 ppm corresponden a un sistema hemiacetalico y que las centradas a $\delta = -80.82$ y -82.49 ppm pertenecen al otro. Si se considera además que, tal y como se ha establecido, la fracción soluble del PFGE contiene un porcentaje de diadas isotácticas de alrededor del 60%, se puede asignar el primer par de cuádrupletes (de menor intensidad) a la diada sindiotáctica y el par restante a la diada isotáctica.

Cuando se calcula, mediante integración, la intensidad relativa de los dos cuádrupletes que se presentan bien resueltos se observa que están en la relación

40:60, lo que confirma la asignación realizada y demuestra la elevada sensibilidad de este tipo de aductos hacia la tacticidad de la cadena.

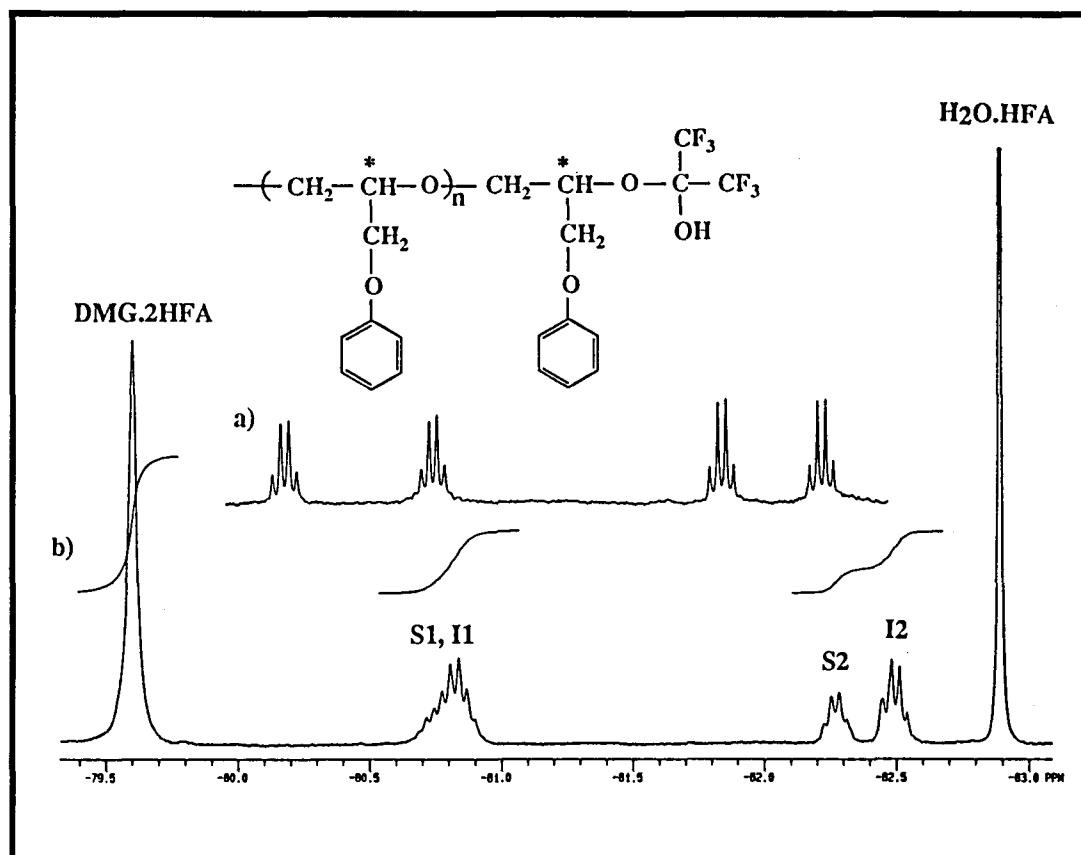


Figura 55 - Espectro de RMN de ^{19}F de los aductos con HFA realizado en CDCl_3 ($\text{CFCl}_3 = 0$ ppm).

a) DFGE Mezcla de diastereoisómeros. b) PFGE fracción soluble.

Los espectros de los polifenilglíciléteres obtenidos con iniciadores aniónicos [KOH y $\text{K}(\text{t-BuO})$], presentaron el mismo tipo de señales e idénticos desplazamientos, pero con todos los multipletes de igual intensidad, como era de esperar para polímeros completamente atácticos. Sin embargo, en el caso del PFGE

Resultados y discusión: Homopolimerización

obtenido con AIP, las señales son mucho más complejas y presentan menor resolución (figura 56)

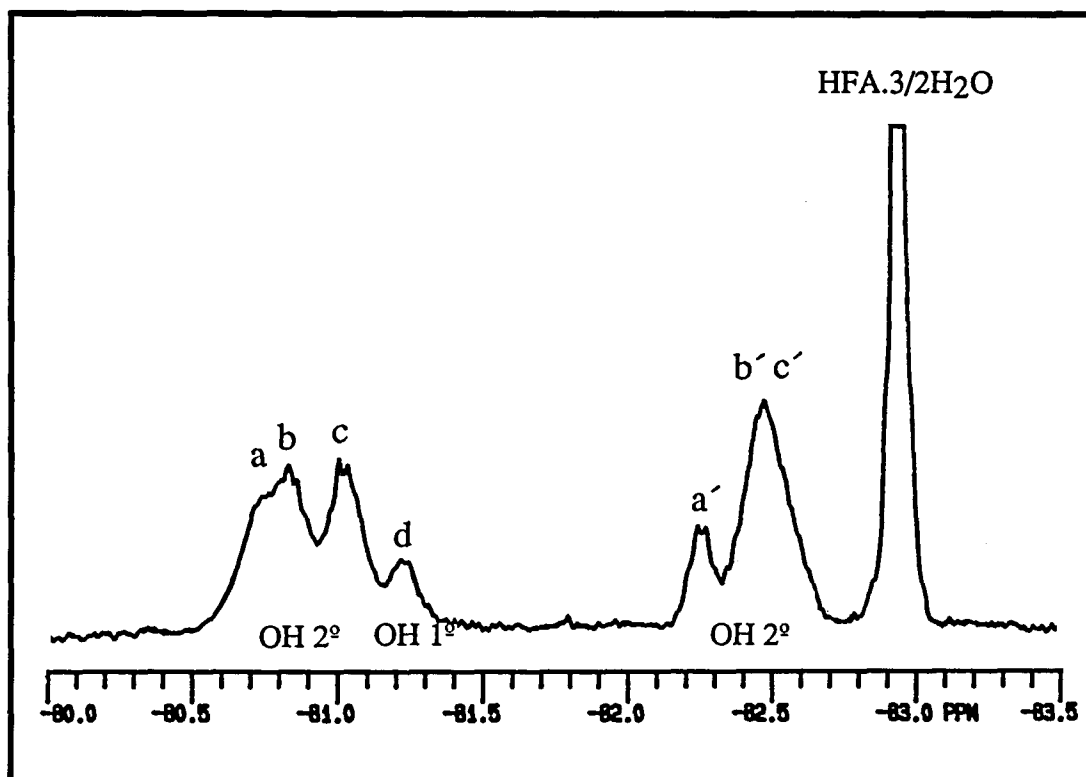


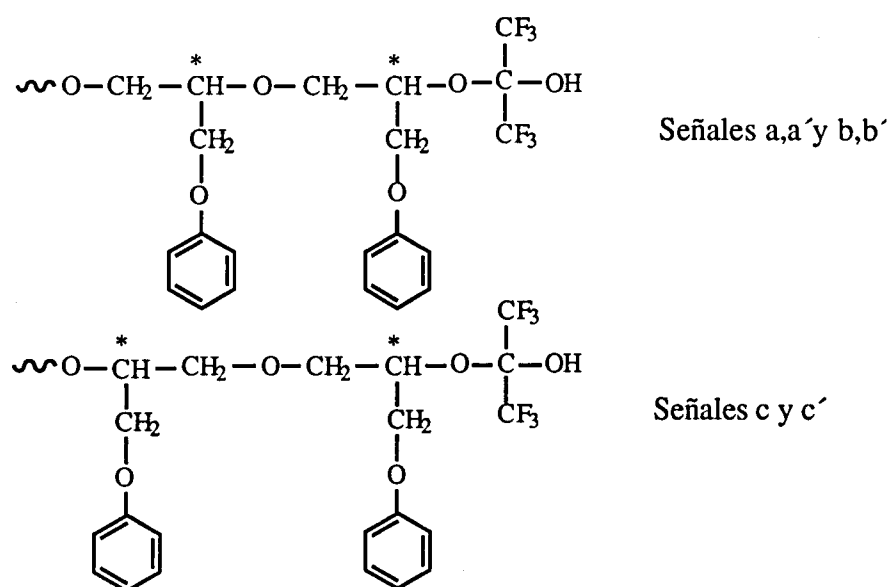
Figura 56 - Espectro de RMN de ^{19}F del derivado fluorado del PFGE obtenido con AIP como iniciador.

El análisis de las diferentes señales del espectro según su desplazamiento químico y su relación de intensidades parece indicar que éstas provienen de tres tipos distintos de finales de cadena.

Las señales que aparecen centradas a δ -90.75 y -92.28 ppm (a, a') junto con las que aparecen a δ -90.82 y -92.49 ppm (b, b'), corresponden al final de cadena regular descrito anteriormente. Además de éstas aparecen otras señales a δ = -91.02 y -92.50 ppm (c, c') que en razón de su desplazamiento y por el hecho de

hallarse desdobladas, deben de corresponder igualmente a un OH secundario pero con un entorno distinto.

El desdoblamiento de esta señal en sólo dos multipletes indica que manifiesta la influencia de un único carbono asimétrico, por lo que puede asignarse a la una unidad final irregular, que presenta una mayor separación entre los centros asimétricos. Estos dos tipos de agrupaciones hidróxlicas secundarias, que se muestran en el siguiente esquema, ya habían sido detectadas al realizar el análisis de este polímero por RMN de ¹³C.



La señal que aparece a $\delta \sim -81.2$ ppm (d), por su desplazamiento, puede atribuirse a las unidades finales con un OH primario ya que la relación entre el área de ésta y la del resto de señales concuerda con la relación OH 1º/OH 2º calculada a partir de la integración de las señales de protón para el mismo polímero (figura 50).

Como era de esperar por los resultados obtenidos, la derivatización con HFA, resultó un método eficaz para llevar a cabo la cuantificación de los grupos OH en las fracciones solubles del PFGE. La integración de las señales de flúor se realizó

Resultados y discusión: Homopolimerización

empleando como patrón interno una cantidad conocida de DMG (dimetilglioxima), la cual forma un aducto con dos moléculas de HFA¹⁷².

Los resultados obtenidos, que se recogen en el capítulo de cuantificación, muestran que más del 85% de las cadenas poseen un grupo hidroxilo terminal, valor que está de acuerdo con el calculado por otros procedimientos y que confirma que es éste el grupo final predominante.

3.2 - ASIGNACION DE LOS GRUPOS ISOPROPOXIDO.

Como se ha comentado anteriormente, los grupos isopropóxido constituyen el comienzo normal de las cadenas de polímero producidas por un sistema de iniciación aniónico coordinativo. Es de esperar por tanto, que sea éste el grupo predominante entre los distintos posibles inicios de cadena.

3.2.1 - Estudio por RMN de protón.

Al igual que en otros casos, los protones metilénicos y metínicos de la unidad polimérica terminal con el grupo isopropóxido, quedan comprendidos dentro de la señal del resto de protones de la cadena alifática. Sin embargo, sí son visibles los correspondientes a los grupos metilo de la unidad isopropilo (señal 4 en **figura 41**), que aparecen en forma de un doblete bastante ancho.

Si se registra el espectro de protón para la molécula de 1-fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol se puede comprobar que los protones metílicos forman un doblete lo cual sólo puede ser debido a la no equivalencia de ambos grupos metilo, producida por la presencia de un carbono asimétrico próximo al grupo isopropóxido¹⁷⁴. Este comportamiento se ha observado para la mayoría de éteres alquil-isopropílicos con un centro asimétrico en alguno de los dos primeros carbonos de la cadena y explicaría la anchura de las señales observadas en el caso del PFGE.

En la **figura 57** se recogen las señales de los grupos metilo para el PFGE (a) y para la molécula modelo (b).

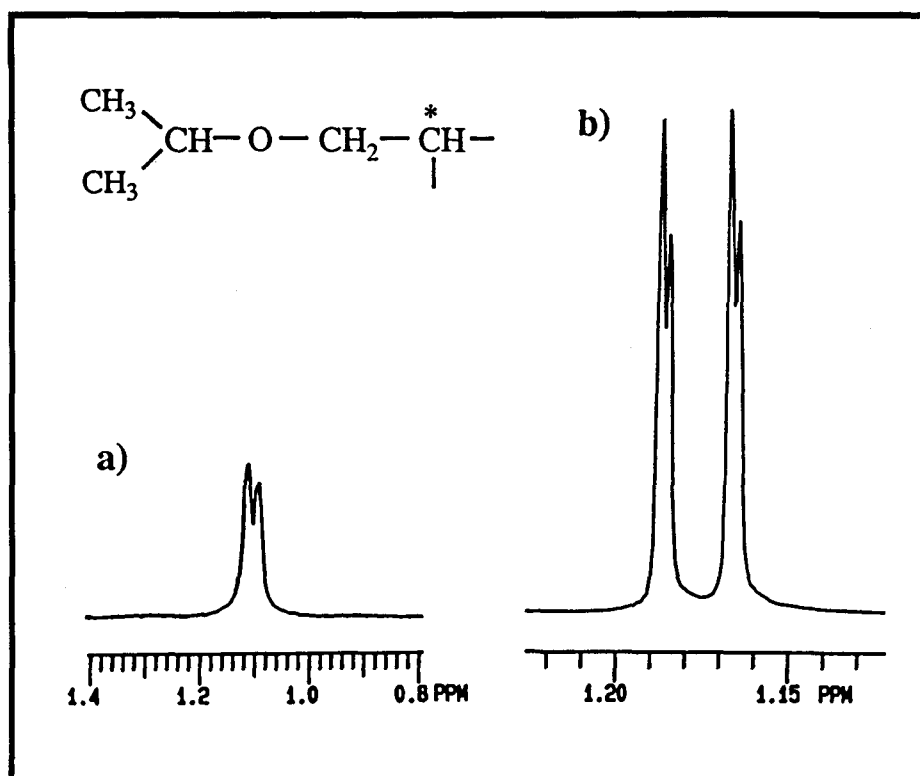


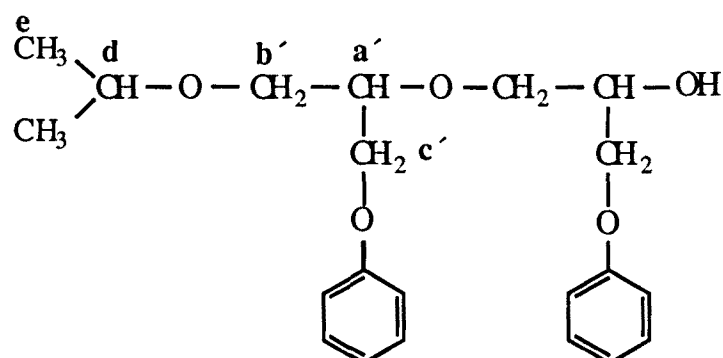
Figura 57 - Espectro de RMN de protón de los grupos isopropóxido en el PFGE soluble (a) y en el 1-fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol (b).

3.2.2 - Estudio por RMN de ¹³C.

Para la asignación por RMN de ¹³C de las señales correspondientes a este grupo inicial de cadena, también se utilizó como molécula modelo el DFGE por

Resultados y discusión: Homopolimerización

considerarla una buena aproximación para los tres carbonos iniciales (entornos similares hasta la posición δ).



Si se observa detenidamente el espectro del PFGE (figura 47 y tabla 1) se puede ver que las señales 3, 4', 11 y 17 corresponden bastante bien con algunos de los desplazamientos esperados según el modelo y que se recogen a continuación:

DFGE	δ (ppm)	DEPT	PFGE	δ (ppm)
a'	78.87	CH	3	78.32
b'	67.98	CH ₂	11	68.04
c'	67.84	CH ₂	---	----
d	71.98	CH	4'	72.07
e	21.69	CH ₃	17	21.98 y 21.89

La señal más clara en su asignación, corresponde a los dos metilos del grupo isopropóxido que aparecen como un doblete a $\delta = 21.98$ y 21.89 ppm. debido

a la no equivalencia entre ambos^{174,175}. El carbono metínico del mismo grupo isopropilo, debería aparecer, según todos los modelos, alrededor de 72 ppm por lo que puede considerarse la posibilidad de que éste aparezca incluido en el primer pico del doblete correspondiente a la señal **4** (**figura 47**) (carbono metilénico de la unidad final hidrofílica). Esta posibilidad se confirma si se observa la experiencia de DEPT (**figura 49**) donde puede apreciarse que, efectivamente, el primer pico del doblete corresponde a dos señales, una de las cuales, la de menor intensidad, es un carbono metínico (indicado en los espectros como **4'**).

Un análisis más detallado de la región de los grupos metílicos del PFGE, muestra que junto al doblete mencionado anteriormente (señal **17**), aparece otro de mucha menor intensidad a $\delta = 22.56$ y 22.48 ppm y designada como señal **16** (**figura 58 a**). Esta señal, que corresponde también a carbonos metílicos, aumenta considerablemente su proporción relativa cuando se considera la misma región del espectro para el PFGE irregular, obtenido con AIP como iniciador (**figura 58 c**).

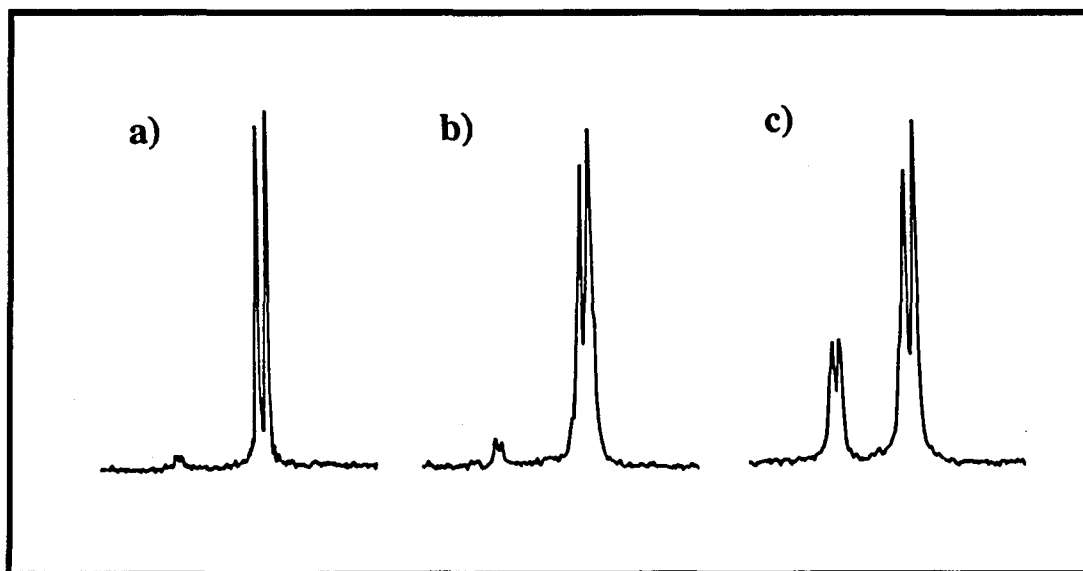


Figura 58 - Espectro de RMN de ¹³C correspondiente a los metilos del grupo isopropóxido inicial para: **a)** PFGE-soluble (ZnCl₂/AIP); **b)** PFGE-oligómero (ZnCl₂/AIP) y **c)** PFGE-irregular (AIP).

Resultados y discusión: Homopolimerización

Teniendo en cuenta estas consideraciones, parece razonable relacionar esta señal, con la existencia de un grupo isopropóxido unido a un carbono secundario, en vez de a uno primario como sería de esperar para una unidad regular.

La presencia de estos grupos isopropóxido secundarios, sólo puede deberse al producto de un ataque anormal en el estadio de iniciación del proceso de polimerización, ya que un mecanismo de terminación por ataque del grupo isopropóxido puede descartarse para polimerizaciones no catiónicas⁵.

Los desplazamientos de los carbonos isopropílicos para esta unidad "anormal", pueden calcularse de forma aproximada tomando como modelo la molécula de diisopropiléter y efectuando las correcciones empíricas necesarias. De acuerdo con éstas, los valores obtenidos para el grupo metilo concuerdan plenamente con los observados en el espectro para la señal **16**, indicando así la validez de la asignación.

El correspondiente carbono metínico del isopropilo que debería aparecer $\delta \sim 68.5$ ppm, quedaría solapado con la señal del metileno de la unidad final hidroxílica (señal **10**) y no sería detectable debido a su pequeña intensidad. Por el contrario, en el espectro del PFGE-AIP (**figura 69**, pág. 176), este metino sí parece observarse, pudiendo corresponder a la señal que aparece a $\delta = 68.97$ ppm.

Esta señal presenta una intensidad que se puede relacionar con la de los metilos y es el único carbono metínico que aparece en esa región; además su desplazamiento químico permanece inalterado al formar el derivado con TAI, lo cual indica que no pertenece a ninguna de las terminaciones hidroxílicas que se observan en esa misma región.

El cálculo del área relativa entre las dos señales metílicas, está relacionado con el porcentaje de uniones irregulares, que en alguna extensión deben de manifestarse también en las unidades iniciales de cadena. Los resultados obtenidos indican un 2-6% de extremos irregulares en la fracción soluble del PFGE y entre un 8 y 20% (según la relación Zn/Al) para las fracciones oligoméricas. En el caso del PFGE-AIP se estableció en un 26-28% el porcentaje de unidades iniciales irregulares.

Otra observación destacable es que, a partir de las intensidades de las señales de los grupos metilo, se deduce que la proporción de los grupos isopropóxido es aproximadamente la mitad que la de las unidades finales hidroxílicas. Este hecho indica que al contrario de lo que sucede para los grupos finales, donde el OH es mayoritario, en el caso de los grupos iniciales de cadena existe una mayor diversidad de los mismos. De este hecho también se desprende, que las restantes señales de la unidad inicial isopropoxílica se observarán con una menor intensidad relativa.

Atendiendo a esta última consideración y a los desplazamientos observados para el modelo, se pueden asignar los restantes tres carbonos de la unidad alcóxido "normal". Así el carbono metínico debe corresponder a la señal **3 (figura 47)** del espectro del PFGE ya que, como se ha razonado anteriormente, es la única de las tres directamente relacionada con la presencia de AIP como iniciador (ver tabla de la página 109).

El metileno de la unidad repetitiva unido directamente al grupo isopropóxido, sería detectable y correspondería a la señal **11** del espectro, mientras que el metileno de la cadena lateral de la misma unidad no sería visible por poseer un desplazamiento muy similar al del mismo carbono en la cadena principal polimérica.

3.3 - ASIGNACION DE LOS GRUPOS HALOGENADOS.

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, tanto la fracción soluble del PFGE como la insoluble, poseen cantidades apreciables de cloro, lo cual implica la existencia de unidades extremo de cadena que contienen este elemento.

La incorporación del halógeno en el transcurso de la polimerización, puede deberse a dos procesos distintos:

- a) Como resultado de la actuación del ZnCl₂, bien directamente como iniciador de polimerización, o indirectamente a través de la incorporación de fragmentos oligoméricos halogenados durante el proceso de iniciación.

Resultados y discusión: Homopolimerización

b) Como resultado de una reacción de terminación de cadena con el ZnCl₂ por sustitución del grupo terminal alcoxialumínico.

En los dos primeros casos (a) se producirían predominantemente unidades iniciales de cadena con el átomo de cloro unido a un carbono primario (CH₂-Cl), ya que los compuestos glicídlicos poseen una elevada tendencia a la apertura β incluso en condiciones que favorecen el mecanismo catiónico^{176,177}. Este comportamiento se ha podido comprobar experimentalmente en el caso del FGE, cuando se ha realizado la apertura del anillo en presencia de distintos ácidos con el fin de preparar las correspondientes halohidrinas (ver parte experimental).

El proceso (b) llevaría, sin embargo a unidades finales de cadena con los átomos de cloro unidos predominantemente a un carbono secundario (CH-Cl).

Estas consideraciones ponen de manifiesto la importancia que tiene determinar si el halógeno está unido a un carbono primario o secundario, para el conocimiento del proceso de polimerización.

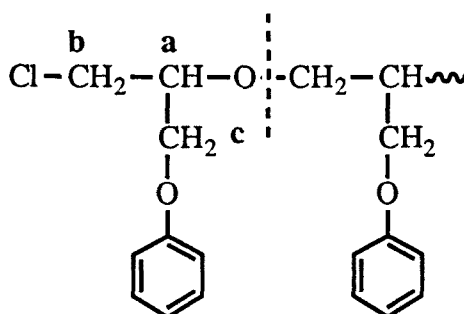
Los desplazamientos descritos para compuestos sencillos, así como para algunos polímeros^{88,118,134}, asignan para los carbonos unidos a un átomo de cloro, valores comprendidos entre 40 y 60 ppm, según la naturaleza del carbono y los sustituyentes considerados. Si se observa el espectro del PFGE (figura 47), se puede comprobar que en este intervalo aparecen señales y que éstas son poco intensas. Este hecho parece indicar que la proporción de extremos de cadena halogenados es relativamente pequeña.

Para obtener una estimación aproximada de los desplazamientos químicos de los tres carbonos de las unidades terminadas en cloro, se tomaron como modelo las moléculas de las dos clorhidrinas isómeras del FGE (el 1-cloro-3-fenoxi-2-propanol y el 2-cloro-3-fenoxi-1-propanol). Utilizando como valores base los desplazamientos observados para estas moléculas, se realizaron las correcciones empíricas necesarias para ajustar su estructura a la de las unidades finales deseadas.

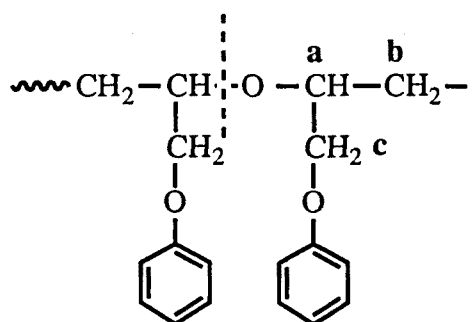
En el caso de los extremos de cadena con el halógeno unido a un carbono primario cabe considerar las dos posibilidades que se recogen a continuación, si bien

teniendo en cuenta que el polímero es mayoritariamente regular parece lógico pensar que la primera de ellas debe ser la predominante.

a) que el halógeno forme parte de un inicio de cadena:

		δ modelo (ppm)	δ corregida (ppm)
a		69.72	77.42
b		45.78	43.58
c		68.36	66.16

b) que forme parte de una unidad final irregular:

		δ modelo (ppm)	δ corregida (ppm)
a		69.72	74.12
b		45.78	43.88
c		68.36	66.46

Como puede comprobarse, mientras que los desplazamientos calculados para los carbonos metilénicos (b) de las dos unidades son similares, no ocurre lo mismo en el caso del carbono metínico que queda claramente diferenciado.

Si se comparan las señales del espectro del PFGE (**figura 47**) con los valores calculados a partir de los modelos para los carbonos b y c, se observa una buena concordancia con las señales **13** y **15**, ambas correspondientes a carbonos metilénicos y que pueden ser asignadas respectivamente al metileno de la cadena lateral y al metileno unido directamente al cloro. Estas dos señales, como era de esperar, aparecen en los espectros del PFGE obtenido con el sistema iniciador

Resultados y discusión: Homopolimerización

AIP/ZnCl₂ y con ZnCl₂ solo, pero no en los del polímero obtenido con AIP o iniciadores aniónicos.

El carbono metínico (a) de la unidad irregular segun los cálculos debería aparecer alrededor de los 74 ppm y en esa zona del espectro no se observa ninguna señal.

El desplazamiento calculado para el carbono metínico (a) de la unidad inicial regular es de ~ 77-78 ppm. Si tenemos en cuenta que en el caso de la poli(epiclorhidrina) este carbono, con un entorno muy similar, aparece a ~ 78.1 ppm^{114,134}, se puede esperar que en nuestro caso el carbono metínico posea un desplazamiento parecido.

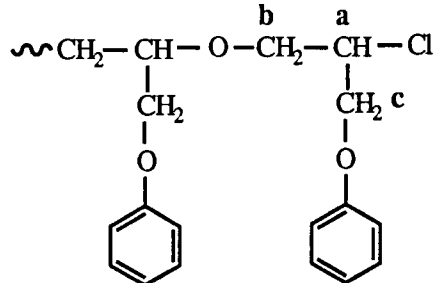
Si analizamos las señales del espectro de la **figura 47**, podemos observar que en esa región (78.6 a 77.6 ppm) aparecen solamente carbonos metínicos y que la señal correspondiente a la unidad inicial halogenada debe de quedar comprendida entre las correspondientes a los carbonos metínicos de la cadena y los de los extremos hidroxílicos. Este carbono, cuya intensidad debe de ser pequeña, podría corresponder con la señal a 78.4 ppm (señal **2**) ya que se ha podido comprobar que ésta presenta una gran intensidad únicamente en el caso del polímero obtenido con ZnCl₂ solo y que en el resto de los polímeros su intensidad es comparable a la del carbono metilénico de la misma unidad final (señal **15**).

Es de destacar que en el espectro del PFGE obtenido utilizando como iniciador cloruro de cinc, la señal (**15**) a $\delta \sim 43.3$ ppm aparece desdoblada en dos picos de distinta intensidad ($\delta = 43.3$ y $\delta = 43.2$ ppm) ambos metilénicos. Esto indica la presencia de los dos tipos de terminaciones CH₂-Cl (la regular y la irregular) en el polímero obtenido por un mecanismo catiónico.

Si se estudian ahora los extremos de cadena con el átomo de cloro unido al carbono secundario CH-Cl, atendiendo a los resultados del análisis realizado anteriormente, se puede considerar que la estructura más probable para estas unidades es la de un extremo de cadena regular.

Si se calculan los desplazamientos de esta unidad final, utilizando el método anterior aplicado a la molécula de 2-cloro-3-fenoxi-1-propanol, se obtiene que el

carbono metínico unido al cloro debe aparecer alrededor de los 57 ppm. En el espectro del PFGE puede observarse una señal a $\delta = 56.57$ ppm (señal **14**, **figura 47**) que presenta una buena concordancia con el valor esperado y que puede encontrarse también en el espectro del PFGE obtenido con ZnCl₂ como iniciador.

	δ modelo (ppm)	δ corregida (ppm)
	a 59.46	57.56
	b 63.64	68.04
	c 68.35	68.65

El hecho de que la intensidad relativa de la señal del carbono unido al halógeno secundario sea muy inferior a la del primario, hace suponer que los restantes carbonos de esta unidad aparecerán en forma de picos muy pequeños que no serán detectables por superponerse a otros de mayor intensidad.

En el espectro del oligómero, sin embargo, pueden apreciarse dos señales a 68.09 y 68.73 ppm de intensidad parecida a la del carbono halogenado y que podrían corresponder a dichos carbonos; sin embargo, su asignación no puede realizarse con certeza y sin que pueda descartarse la presencia de las estructuras irregulares para este extremo que darían desplazamientos muy similares.

Las distintas asignaciones realizadas hasta ahora demuestran que la gran mayoría de los extremos halogenados son inicios de cadena con una secuencia regular. Esto parece indicar, que el halógeno entra a formar parte de la cadena polimérica durante el proceso de iniciación y no como resultado de una reacción de terminación de cadena por sustitución del derivado alcoxialumínico del extremo en crecimiento. Esta última posibilidad, ya se había considerado improbable en base a los resultados obtenidos en el apartado de estudio de las variables de polimerización (página 36).

Resultados y discusión: Homopolimerización

Experimentalmente se ha podido comprobar, que cuando se calienta una mezcla de FGE y ZnCl₂ (100/1 y 2.58M) en las mismas condiciones en las que se ha llevado a cabo la polimerización, no se observa la formación de polímero, obteniéndose únicamente oligómeros de muy bajo peso molecular y en conversiones bajas.

Esta observación, parece indicar que el cloruro de cinc no actúa directamente como iniciador de la cadena polimérica y que la incorporación del halógeno se produce bien por transferencia desde el complejo coordinativo AIP/ZnCl₂ o bien por la participación de las especies oligoméricas halogenadas en el mecanismo de iniciación, posibilidad esta última que ya fue considerada por Jedlinski y col.⁸⁵

La presencia de grupos halogenados primarios y secundarios, también pudo ser detectada en las muestras de PFGE obtenidas con el mismo sistema iniciador pero sustituyendo el cloruro por bromuro y yoduro de cinc. Al igual que en el caso del cloro, los extremos de cadena con bromo y yodo, se observan en mucha menor proporción que los correspondientes a los grupos hidroxilo, aunque en todos los casos, la señal mayoritaria continúa siendo la del halogenuro primario.

La asignación de los carbonos unidos al halógeno pudo realizarse, por un procedimiento análogo al empleado en el caso del cloro, a partir de las correspondientes bromhidrinas y yodhidrinas isómeras del fenilglcidiléter, tal y como se muestra en la siguiente tabla:

δ (ppm)	CH ₂ -Br	CH-Br	CH ₂ -I	CH-I
Halohidrina	34.76	51.90	9.07	31.80
Valor corregido	32.26	49.40	6.57	29.30
PFGE-soluble	31.72	47.82	5.82	26.51

En todos los casos la proporción y la relación entre las señales de los distintos grupos halogenados parece similar a la observada para el caso del polímero obtenido con cloruro de cinc. Este comportamiento, que parece indicar que la incorporación del halógeno no depende de la nucleofilia del mismo, estaría de acuerdo con el hecho de que su incorporación se llevara a cabo a través de la participación de una especie oligomérica en el mecanismo de iniciación, ya que la naturaleza del extremo que participaría en este proceso sería la misma en todos los casos.

Por último es de destacar que, si bien está descrita la presencia de cloro en los poliéteres obtenidos con este sistema iniciador^{85,88}, no existen referencias que establezcan la naturaleza y el origen de dichos sustituyentes.

3.4 - ANALISIS DE OTROS POSIBLES EXTREMOS DE CADENA

En muchos de los trabajos realizados sobre la polimerización, tanto del fenilglidiléter como de otros monómeros, se describe la presencia de porcentajes variables tanto de insaturaciones como de grupos carbonilo^{44,116,136}.

Estas agrupaciones, que se originan fundamentalmente en procesos de intercambio de cadena y que son habituales en sistemas de polimerización aniónica, también se han descrito para el caso de varios tipos de iniciadores iónico-coordinativos.

La literatura existente al respecto es bastante confusa en el sentido de que, contrariamente a lo que está aceptado según el tipo de mecanismo, se describen sistemas iniciadores típicamente aniónicos, que producen polímeros sin insaturaciones¹⁷⁸, mientras que en el caso del sistema iniciador AIP/ZnCl₂, de tipo coordinativo, sí se han detectado en algunos casos^{85,87}. Esto permite suponer que la formación de dichos extremos de cadena, depende más de las condiciones y del medio en el que se lleva a cabo la polimerización, que del tipo de iniciador utilizado.

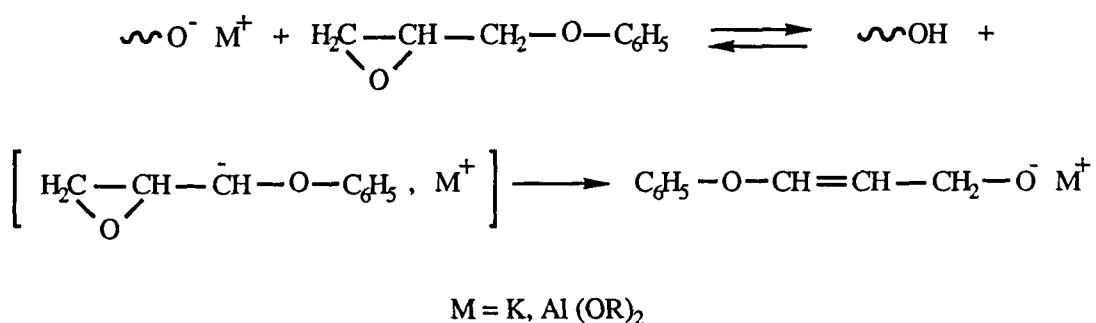
Resultados y discusión: Homopolimerización

En el estudio que se resume a continuación se pretende analizar la presencia o ausencia de estos grupos en la fracción soluble del PFGE obtenido con nuestro sistema iniciador y con DIGLIET como disolvente.

3.4.1 - Análisis de las insaturaciones.

La formación de unidades insaturadas en la polimerización de oxiranos monosustituídos se ha determinado que se debe a una reacción de transferencia de cadena con unidades del monómero, que conduce a la formación de nuevas especies activas que actúan de iniciadores para generar nuevas cadenas de polímero.

El mecanismo de esta reacción, que se muestra en el esquema siguiente para el caso de iniciadores aniónicos, no parece tan evidente en el caso de los iniciadores coordinativos donde las distintas especies poseen débil carácter básico.



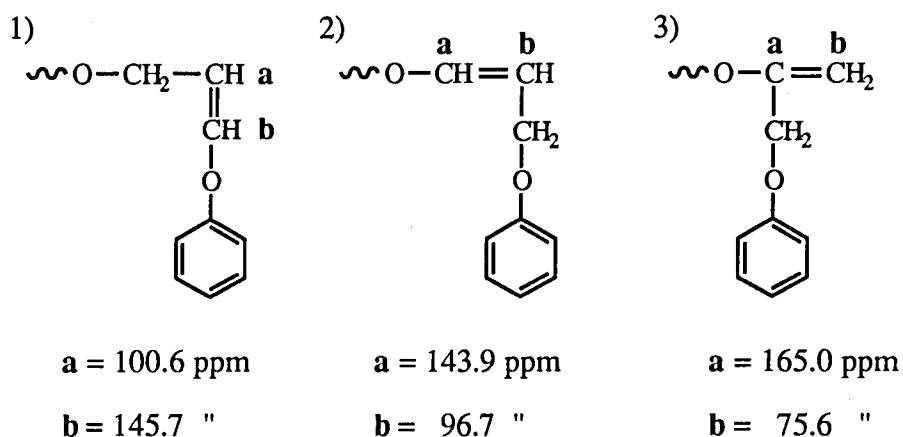
Cuando se analizaron los espectros de RMN de ¹H, tanto para la fracción soluble del PFGE como para la oligomérica, no se observó ninguna de las señales características de los protones vinílicos o propenílicos, cuyos desplazamientos y asignación han sido estudiados ampliamente por P.P. Kushch y col. en los oligómeros del PFGE¹³⁶. Tampoco por RMN de ¹³C son observables las señales de los carbonos del doble enlace que según cálculos empíricos deberían aparecer alrededor de 145 y 100 ppm.

Si bien en la zona de campos bajos aparecen algunas señales de poca intensidad, sus desplazamientos son muy parecidos a los de los distintos carbonos del anillo aromático de la unidad polimérica, por lo que son atribuibles a los grupos fenoxi de los extremos de cadena, los cuales manifiestan desplazamientos ligeramente distintos debido a su diferente entorno.

Por el contrario en el caso del PFGE obtenido utilizando t-butoxido potásico como iniciador, se observa una serie de señales de débil intensidad a 146, 143, 123 y 108 ppm, las cuales sí pueden atribuirse a la presencia de insaturaciones, sobre todo las que aparecen a 108 y 146 ppm, desplazamientos que concuerdan con los esperados para la mencionada unidad propenólica. La existencia de estas insaturaciones pudo ponerse también de manifiesto por la aparición, en el espectro de infrarrojo, de una pequeña banda a 1670 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace C=C. (ver **figura 66** del anexo I, pág. 175).

Puesta de manifiesto, en el caso del PFGE preparado por iniciación coordinativa, la ausencia de las insaturaciones descritas en la literatura, se pensó estudiar la posibilidad de otras estructuras insaturadas procedentes de procesos de deshidratación de las unidades finales hidroxiladas o de la deshidrohalogenación de los extremos de cadena con cloro.

Previamente se calcularon, de forma empírica, los desplazamientos aproximados de los carbonos del doble enlace, para cada una de las posibles unidades insaturadas y que se recogen a continuación:



Resultados y discusión: Homopolimerización

En el primer ensayo, se examinó una muestra de PFGE soluble que se había tratado con ácido fosfórico a 120° C, reactivo que es un buen agente para la deshidratación de gran variedad de alcoholes¹⁷⁹. El espectro obtenido fué totalmente idéntico al de la muestra de partida no tratada, sin que apareciera ninguna nueva señal atribuible a la presencia de insaturaciones. Estos resultados revelan que los grupos hidroxílicos terminales poseen una escasa tendencia a la deshidratación, por lo que no es de esperar que dicha reacción se pueda dar en el medio de polimerización.

El segundo ensayo consistió en examinar el espectro de una muestra de PFGE soluble que había sido tratado con un reactivo de deshidrohalogenación enérgico como lo es el DBU (1.8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno)^{180,181}. En este caso se observó la desaparición de las señales correspondientes a los carbonos unidos al cloro (tanto el primario como el secundario) y la aparición de las mismas señales observadas en el caso anterior, más otras dos a $\delta = 76.2$ y 167.0 ppm de intensidad superior. Estas últimas señales concuerdan con las calculadas para el modelo 3 del esquema anterior, que correspondería al producto de eliminación de las unidades finales con cloro primario.

Tampoco estas dos nuevas señales son observables en ninguno de los espectros del PFGE por lo que pueden también descartarse procesos de eliminación en el seno de la mezcla de polimerización. Esta aparente discrepancia con algunos de los resultados descritos en la literatura puede atribuirse al efecto del disolvente utilizado como medio de reacción, que en los casos en que se menciona la presencia de insaturaciones, es de naturaleza muy distinta (DMSO, o-diclorobenceno) al empleado en nuestro caso.

3.4.2 - Análisis de los grupos carbonilo.

Según se cita en la literatura²⁹, se ha detectado la presencia de grupos carbonilo en muestras de PFGE y otros poliéteres, preparados tanto con iniciadores aniónicos, como con iónico-coordinativos. Para explicar la existencia de estos grupos, que se ponen de manifiesto por la aparición de una banda a 1730 cm^{-1} en el

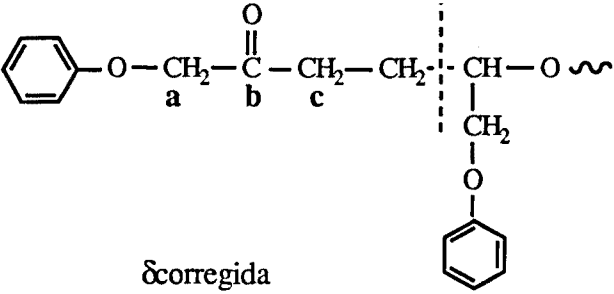
$$\begin{array}{c} \sim\text{O}^- \text{M}^+ + \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \sim\text{OH} + \\ \left[\text{H}_2\text{C}-\overset{\cdot}{\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5, \text{M}^+ \right] \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_2^- \text{M}^+ \\ \xrightarrow{\text{FGE}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O} \sim \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

$\text{M} = \text{K}, \text{Al}(\text{OR})_2$

Puesto que cabe la posibilidad de que dicha señal fuera el resultado de la composición del mencionado sobretono y una pequeña señal debida al carbonilo, se procedió a llevar a cabo un análisis de las distintas muestras por RMN de ^{13}C . Para obtener una estimación de los desplazamientos del extremo de cadena cetónico se tomó como modelo la molécula de 1-fenoxi-2-butanona que representaba fielmente los últimos cuatro carbonos de la unidad buscada.

Resultados y discusión: Homopolimerización

En el esquema mostrado a continuación, se recogen los desplazamientos esperados para este extremo de cadena, calculados, como se ha realizado anteriormente, a partir de correcciones empíricas en los desplazamientos del modelo.

		
	δ_{modelo}	$\delta_{\text{corregida}}$
a	72.28	72.58 ppm
b	207.98	207.98 "
c	32.05	33.05 "

El análisis de los espectros del PFGE, obtenido tanto mediante iniciadores coordinativos como aniónicos, no reveló la presencia de ninguna de las señales correspondientes a la unidad cetónica esperada, por lo que puede concluirse que no existen grupos carbonilo originados por la reacción antes mencionada.

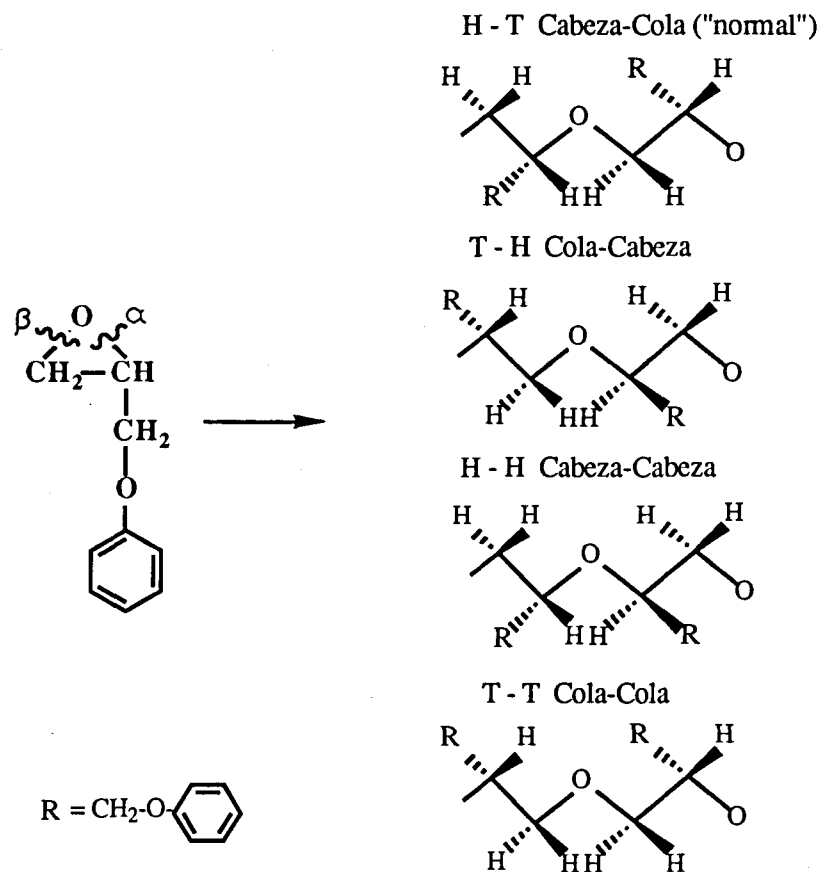
Como se ha comentado anteriormente, en el espectro infrarrojo del PFGE preparado utilizando el sistema iniciador AIP/Zn(OAc)₂, sí se observaba una banda de carbonilo, que evidentemente corresponde a la presencia de grupos acetato finales de cadena y no a la terminación carbonílica anterior.

Este extremo pudo confirmarse mediante el análisis del espectro de RMN de ¹³C donde pudieron observarse tres señales a 170.40, 71.20 y 20.91 ppm que, por comparación con las de la molécula del acetato de 1-fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol, pudieron ser asignadas respectivamente al carbono carbonílico del grupo acetato, al carbono metínico unido al grupo éster y al carbono metílico de dicho grupo funcional.

4 - DETERMINACION DE LAS IRREGULARIDADES

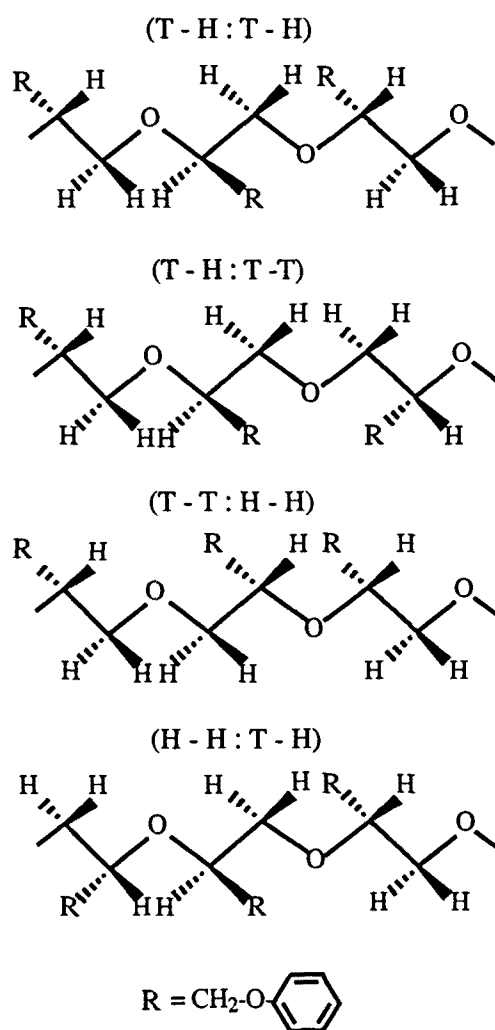
Puesto que durante el proceso de polimerización pueden producirse dos tipos de roturas del enlace C-O del anillo oxiránico (la α por el CH-O y la β por el CH₂-O), es de esperar que en mayor o menor proporción, además de las señales de los carbonos procedentes de la apertura normal (β), aparezcan las correspondientes a la apertura anormal (α), que originan las irregularidades de cadena.

Estas irregularidades vienen definidas por la dirección en que quedan unidas dos unidades monoméricas consecutivas y se determinan mediante la nomenclatura H:T, donde la "cabeza" (H) es el extremo metínico y la "cola" (T) es el extremo metilénico de la unidad monomérica.



Resultados y discusión: Homopolimerización

Si tenemos en cuenta las distintas regiosecuencias originadas por la distinta dirección de apertura, se pueden considerar cuatro distintas triadas, las cuales pasan a ser 16, cuando además consideramos también las distintas estereosecuencias. En la siguiente figura se muestran dichas triadas regioirregulares para el caso de una estereosecuencia dada (la SSS ó mm)¹¹⁶:

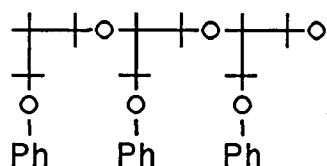


La nomenclatura utilizada para definir las distintas triadas se basa en el sistema binario, asignando el valor 0 para las unidades -CH(R)-CH₂-O- y el valor 1

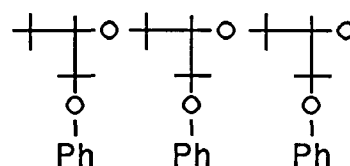
para las unidades $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-$, esta nomenclatura no debe confundirse con la utilizada por Price^{145a} para distinguir las diferentes estereosecuencias

De esta forma, la notación (000) define una triada totalmente regular, la primera de una serie de ocho combinaciones posibles. Puesto que la triada (111) es magnéticamente indistinguible de la (000) y lo mismo ocurre con las restantes combinaciones, de los ocho tipos de secuencias de tres unidades sólo cuatro de ellas son distinguibles por RMN de ^{13}C , tal y como se muestra en la figura siguiente:

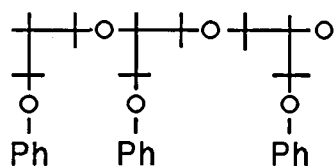
1- 000



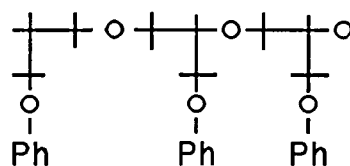
5- 111



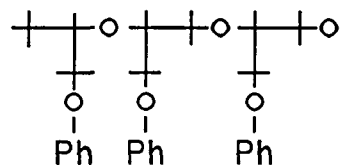
2- 001



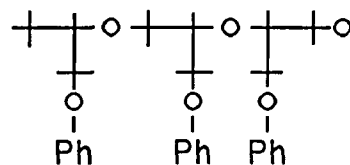
6- 011



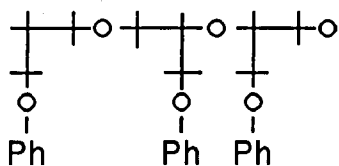
3- 100



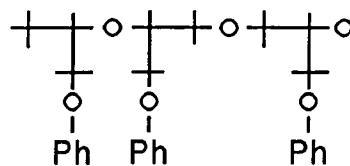
7- 110



4- 010



8- 101



Si se analizan las estructuras en las dos figuras anteriores, se puede comprobar que en las secuencias irregulares, los carbonos poseen entornos

Resultados y discusión: Homopolimerización

marcadamente diferenciados respecto a los de las secuencias regulares. Esta diferencia se deriva fundamentalmente del distinto número de enlaces que separan los carbonos asimétricos.

Independientemente de la regiosecuencia considerada, una diada "m" está formada por unidades RR o SS y una diada "r" por RS o SR, sin embargo los grupos fenoximetileno de las cadenas laterales en una diada "m" H-T (regular) quedan en lados opuestos respecto al plano de proyección de la cadena, mientras que en la misma diada H-H ó T-T se encuentran en el mismo lado. Lo mismo puede decirse para el caso de las diadas "r" donde los grupos fenoximetilen quedan en el mismo lado cuando la unión es H-T y en lados opuestos cuando es H-H ó T-T.

Este hecho permite suponer que la magnitud de la influencia de la regioregularidad sobre el desplazamiento químico de los distintos carbonos, será muy superior que la debida a la distinta estereoregularidad y que por lo tanto, las señales de las irregularidades deben quedar apartadas de la señal mayoritaria de las secuencias regulares.

Con el fin de poder asignar las señales de pequeña intensidad, que presumiblemente pertenecen a las secuencias irregulares en el espectro de la fracción soluble del PFGE, se procedió a un análisis previo del mismo polímero pero obtenido con AIP como iniciador, el cual como se ha comentado anteriormente conduce a polímeros con un alto porcentaje de irregularidades de cadena.

Si se analiza la zona alifática del espectro del PFGE-irreg registrado en deuterocloroformo, que se muestra en la **figura 59**, se pueden observar cuatro señales (**a₁**,**a₂**,**a₃** y **a₄**) parcialmente solapadas y de gran intensidad a 78.1, 77.9, 77.6 y a 77.4 ppm respectivamente, todas ellas correspondientes a carbonos metínicos. También pueden observarse cuatro señales metilénicas (**b₁**,**b₂**,**b₃** y **b₄**) a 71.4, 70.8, 70.3 y a 69.8 ppm que, junto con las anteriores, constituirían los carbonos metínico y metilénico de la cadena para las cuatro posibles triadas, una regular y tres irregulares.

De todas estas señales, las que aparecen a 78.1 (**a₁**) y 69.8 (**b₄**) ppm pueden relacionarse de forma inequívoca con el metino y el metileno de la secuencia regular (H-T) por comparación con los espectros de las fracciones regulares, sin

embargo, la asignación de los restantes pares de señales correspondientes a las distintas irregularidades requiere un estudio mucho más detallado. En todos los casos, como puede observarse en la misma figura, los carbonos metilénicos de la cadena lateral no presentan ningún desdoblamiento significativo.

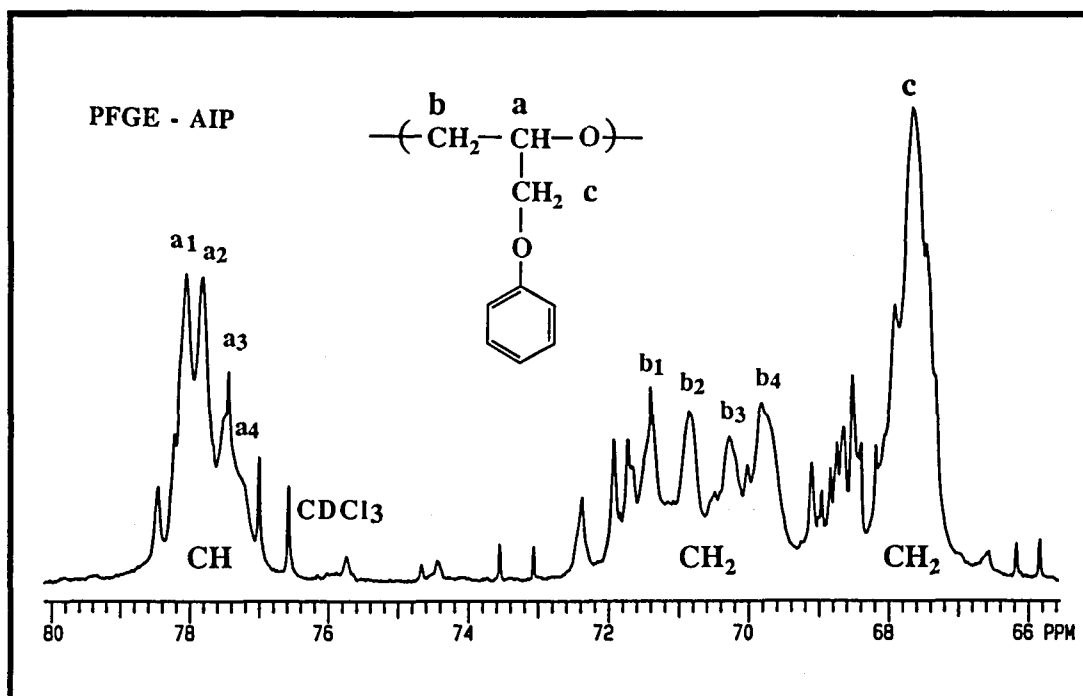


Figura 59 - Región de 80 a 66 ppm del espectro de RMN de ¹³C del PFGE obtenido utilizando como iniciador AIP, (registrado en deuterocloroformo).

Una estimación empírica de los desplazamientos químicos¹²⁵, basándose en el distinto entorno magnético de los carbonos metínicos y metilénicos (número de sustituyentes γ y δ) conduce a la siguiente ordenación de las triadas:

Carbono metilénico: [010+101] ~ [001+011] >> [100+110] ~ [000+111]

Carbono metínico: [000+111] ~ [001+011] >> [100+110] ~ [010+101]

Resultados y discusión: Homopolimerización

Esta ordenación empírica, depende en gran medida de la magnitud de los efectos γ y puesto que dichos efectos no pueden estimarse sin conocer con exactitud las distintas conformaciones de la cadena, no es posible determinar la asignación sin recurrir a datos experimentales. De hecho algunas de las triadas se diferencian únicamente por la presencia de un $C\delta$, por lo que sería de esperar que aparecieran desplazadas de 0.1 a 0.3 ppm¹⁴⁰, sin embargo, las diferencias de desplazamientos observadas entre las distintas triadas son del orden de 0.5 a 1.0 ppm, indicando que los efectos conformacionales poseen una marcada influencia.

De dichos cálculos empíricos sí se desprende que las señales del metino y del metileno correspondientes a la triada regular, son las que aparecen respectivamente más desapantallada y más apantallada, comportamiento que coincide con el observado experimentalmente.

Un método habitualmente utilizado en la asignación de irregularidades^{141,142,145d,183,184} consiste en encontrar un modelo estadístico que se ajuste a la intensidad de las distintas señales y en aplicar las ecuaciones que relacionan las distintas triadas para dicho modelo. Este método se basa en que la distribución de uniones regulares e irregulares depende de la probabilidad de apertura en α y β del anillo oxiránico, que está relacionada con la proporción de las distintas triadas y que puede describirse mediante un modelo matemático.

Para poder encontrar un modelo estadístico que se ajuste al polímero estudiado es preciso conocer previamente de una forma aproximada el área de las distintas señales. Si se observa el espectro de la figura anterior se puede comprobar que un cálculo de dichas áreas presenta ciertas dificultades debido a que las señales se encuentran parcialmente solapadas y a que, sobre todo para el caso de los metilenos, aparecen superpuestas con las de los extremos de cadena.

Puesto que los desplazamientos de los distintos carbonos varían substancialmente al cambiar el disolvente¹⁵¹ y especialmente los de los grupos finales de cadena, se procedió a registrar los espectros de la misma muestra en diferentes disolventes como son: acetona, piridina, benceno y tetracloroetano deuterados.

Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 60**.

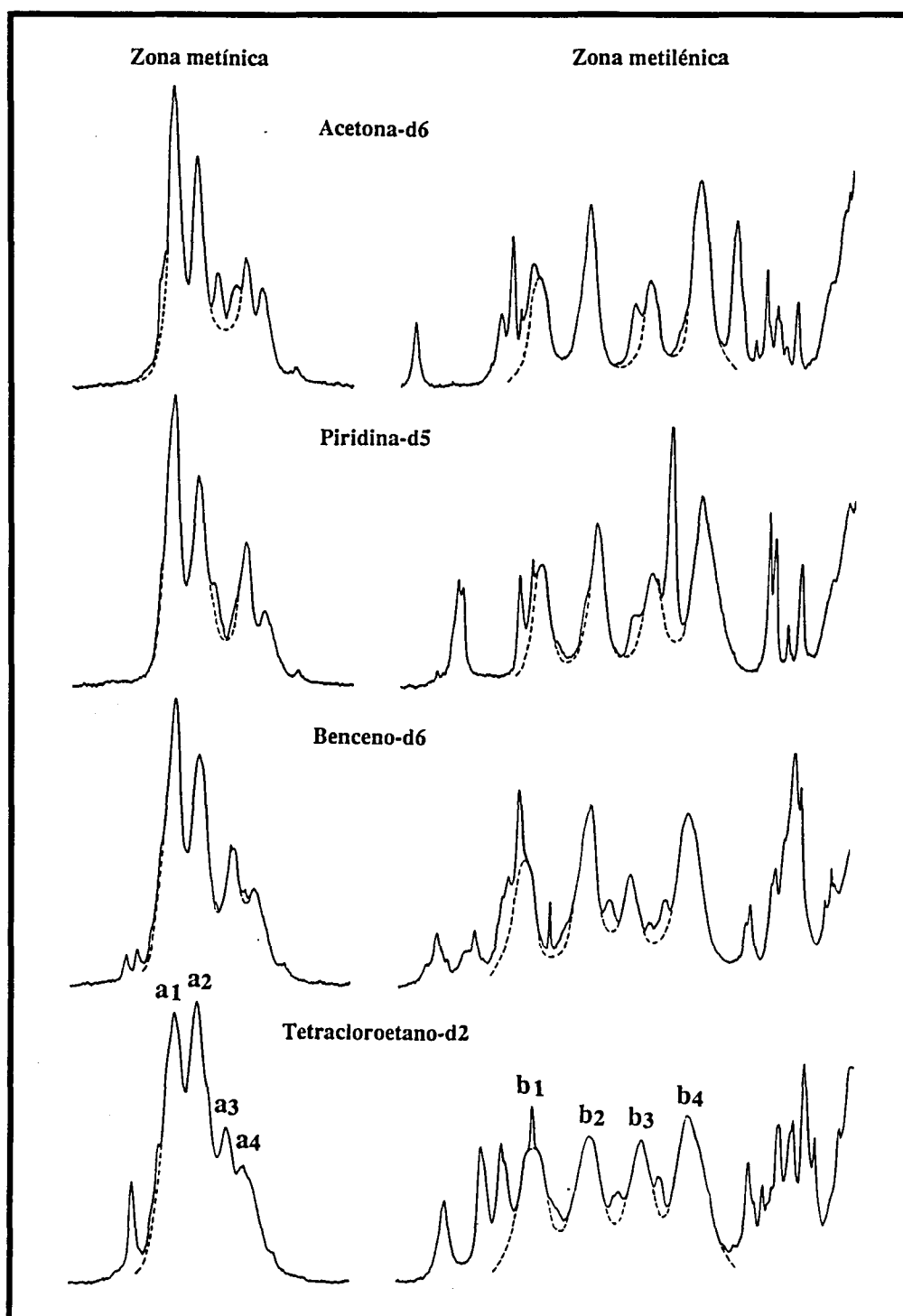


Figura 60.- Regiones metínica y metilénica de los espectros de RMN de ^{13}C del PFGE (AIP) registrados en distintos disolventes deuterados.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Como puede observarse en dicha figura, en algunos de los disolventes se consigue una buena diferenciación entre las señales correspondientes a las irregularidades y las debidas a los grupos finales, al mismo tiempo que en algunos casos, también se consigue un menor solapamiento y por lo tanto una mayor definición del perfil de cada señal a la hora de evaluar su área.

Puesto que de todos los disolventes ensayados, la acetona deuterada parecía ofrecer mejores resultados, se procedió a registrar de nuevo el espectro también en condiciones cuantitativas y en presencia de TAI. Este reactivo, por desplazar las señales correspondientes a los grupos finales hidrofílicos, es de esperar que proporcione una mayor nitidez de las señales correspondientes a las irregularidades, sobre todo en la región metilénica, que es la que presenta mayor interés a la hora de realizar las distintas asignaciones.

En el espectro de ¹³C RMN obtenido en esta experiencia (**figura 61**), pueden identificarse claramente las señales de las distintas irregularidades, cuyo perfil aproximado se representa en sombreado para el caso de los carbonos metilénicos. Como puede observarse, la relación de áreas encontrada entre los distintos picos, es aproximadamente la misma en todos los disolventes (**figura 60**), a excepción del tetracloroetano deuterado y el deuterocloroformo (**figura 59**) en los que existe una gran superposición de todas las señales.

Las áreas de las distintas triadas se calcularon considerando solamente las señales que se encontraban aceptablemente resueltas y teniendo en cuenta que, para cada espectro, la proporción entre las áreas de los carbonos metínicos debe ser la misma que la de los carbonos metilénicos.

Los valores promedio encontrados para las áreas de dichas señales fueron los siguientes:

Señal	a 1, b4	a 2, b2	a 3, b1	a 4, b3
Area %	36-38%	26-27%	18-19%	17-18%

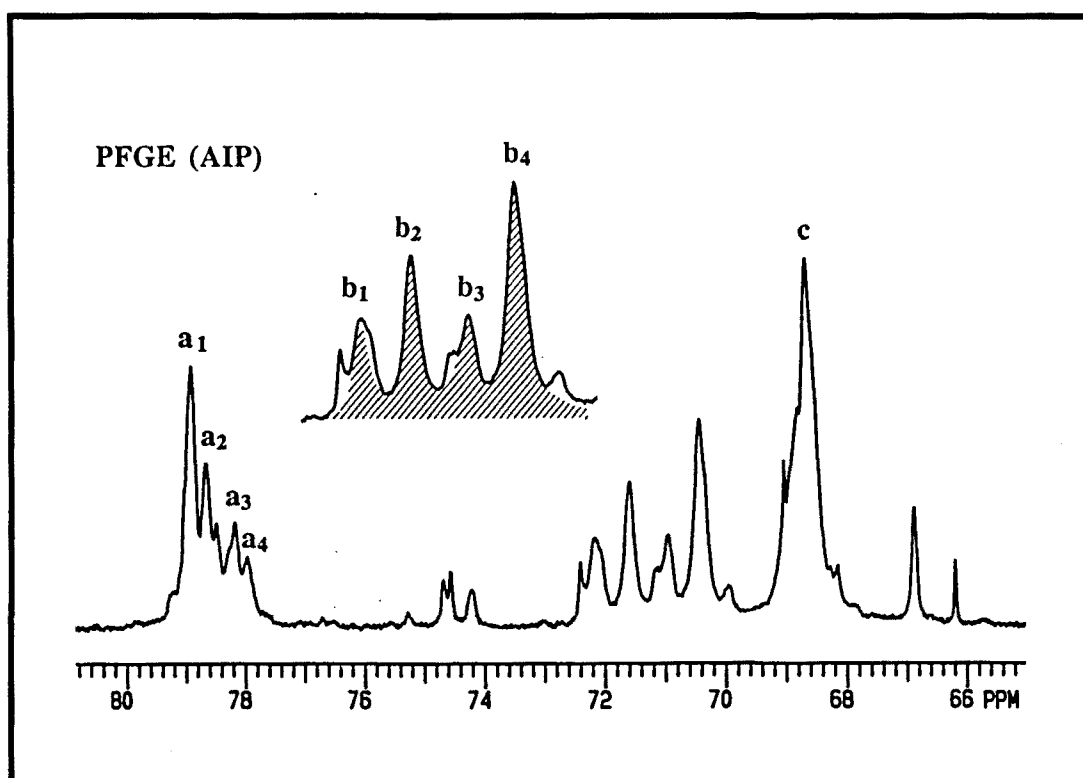


Figura 61 - Región de 80 a 65 ppm del espectro de RMN de ^{13}C del PFGE (AIP), registrado en acetona deuturada y en presencia de TAI.

La aplicación del modelo estadístico de Bernoulli implicaría que el porcentaje de las secuencias [010+101], [100+110], [001+011] debería ser el mismo e inferior al de las triadas [000+111]^{145d}, lo cual está en contradicción con los datos experimentales obtenidos anteriormente, en donde puede observarse que una de las triadas irregulares posee una intensidad superior a la de las dos restantes. Teniendo en cuenta este comportamiento puede decirse que este modelo estadístico no se ajusta a la distribución de las secuencias observada en nuestro polímero.

Si se considera la aplicación del modelo estadístico de Markov de primer orden^{145d}, según el método desarrollado por Price¹⁸⁴, se deducen las siguientes expresiones en las que se relacionan el número de las diferentes triadas en función de

Resultados y discusión: Homopolimerización

dos parámetros: $P_{\alpha/\beta}$ y $P_{\beta/\alpha}$, que son respectivamente las probabilidades de que a una apertura α le siga una β y de que a una apertura β le siga una α .

$$[000+111] = \frac{P_{\beta/\alpha} (1 - P_{\alpha/\beta})^2 + P_{\alpha/\beta} (1 - P_{\beta/\alpha})^2}{P_{\alpha/\beta} + P_{\beta/\alpha}}$$

$$[010+101] = P_{\alpha/\beta} \cdot P_{\beta/\alpha}$$

$$[001+011] = [100+110] = \frac{P_{\alpha/\beta} \cdot P_{\beta/\alpha} (2 - P_{\alpha/\beta} - P_{\beta/\alpha})}{P_{\alpha/\beta} + P_{\beta/\alpha}}$$

Estas ecuaciones sólo son estrictamente válidas para cadenas infinitas de polímero y suponen una aproximación cuando se aplican a especies de bajo peso molecular¹⁸⁴. En nuestro caso, al aplicar dichas relaciones para distintos valores de $P_{\alpha/\beta}$ y $P_{\beta/\alpha}$, se comprueba que para $P_{\alpha/\beta} = 0.87$ y $P_{\beta/\alpha} = 0.30$ se obtienen porcentajes que se ajustan suficientemente a los valores experimentales, por lo que puede afirmarse que el modelo estadístico de Markov de primer orden describe de forma aceptable la distribución de las secuencias irregulares en el polímero estudiado. En la tabla siguiente se resumen los valores calculados a partir de este modelo:

Porcentaje de triadas				% de uniones irregulares	Probabilidad de apertura de anillo		% de apertura β
000+111	010+101	100+110	001+011		$P_{\alpha/\beta}$	$P_{\beta/\alpha}$	
37.0	26.0	18.5	18.5	44.5	0.87	0.30	74

Los valores experimentales obtenidos en nuestro caso mostraron una buena concordancia con los calculados por Dworak y Jedlinski para el poli-(p-clorofenilglicidiléter) obtenido con AIP como iniciador^{83,84}.

La comparación de estos resultados con los valores experimentales anteriores, permite comprobar que las señales **a₁** y **b₄** corresponden a los carbonos metínico y metilénico de las triadas [000+111] y que las señales **a₂** y **b₂** corresponden a los mismos carbonos de las triadas [010+101].

La asignación de los restantes dos pares de triadas puede proponerse teniendo en cuenta que las secuencias [100+110] manifiestan el efecto de un Cy adicional respecto a las [001+011], por lo que cabe esperar que estas últimas aparezcan más apantalladas.

Si se compara el orden seguido por los desplazamientos de las distintas triadas, se puede comprobar que para el caso de los carbonos metilénicos, éste se aproxima bastante al esperado teóricamente, mientras que para el caso de los carbonos metínicos sólo concuerda parcialmente. Esto podría explicarse teniendo en cuenta que dichos carbonos deben manifestar de forma más acusada los efectos conformacionales y de anisotropía del anillo aromático, debido a estar directamente unidos al grupo lateral de la cadena polimérica.

La asignación de los distintos carbonos de las triadas regular e irregulares en el espectro registrado en deuterocloroformo se resume en la siguiente tabla:

Carbonos metínicos			Carbonos metilénicos		
Señal	δ (ppm)	Triada asignada	Señal	δ (ppm)	Triada asignada
a₁	78.1	[000 + 111]	b₁	71.4	[001 + 011]
a₂	77.9	[010 + 101]	b₂	70.8	[010 + 101]
a₃	77.6	[001 + 011]	b₃	70.3	[100 + 110]
a₄	77.4	[100 + 110]	b₄	69.8	[000 + 111]

Resultados y discusión: Homopolimerización

La aplicabilidad del modelo estadístico de Markov de primer orden para describir la distribución de las secuencias irregulares, indica que la apertura del anillo oxiránico en una etapa dada del mecanismo, depende del tipo de apertura que se ha producido en la etapa anterior, lo cual lleva a considerar que la estructura del extremo creciente de la cadena varía en función del tipo de apertura producido anteriormente. En consecuencia, dicho extremo de cadena presenta una distinta probabilidad frente a los dos tipos de apertura de anillo.

A pesar de que, como se ha mencionado anteriormente, la relación encontrada entre las distintas áreas fue similar a la descrita por Dworak y Jedlinski⁸³, la asignación realizada para el caso de los carbonos metilénicos difiere de la propuesta por estos autores para el poli(p-clorofenilglicidiléter), lo cual no parece que pueda atribuirse únicamente a la sustitución del anillo aromático.

Los estudios realizados con el fin de esclarecer estas diferencias, demostraron que cuando el espectro del PFGE (AIP) se realiza en dimetilsulfóxido deuterado (disolvente utilizado por dichos autores) se obtiene una relación de áreas diferente, como resultado de la superposición de una de las señales metilénicas del final de cadena hidrofílico con la de una de las triadas.

Esta superposición de señales, junto con el menor poder de resolución del espectrómetro de RMN empleado, parece haber sido la causa de que la asignación realizada no coincidiera con la propuesta en nuestro caso.

Este comportamiento puede observarse en la **figura 62**, donde se comparan las regiones consideradas (80 a 66 ppm) para los espectros del PFGE (AIP) y del PFGE (KOH), irregular el primero y regular el segundo. En ellos puede comprobarse que el desplazamiento de la señal **c**, correspondiente al carbono metilénico de la ramificación del extremo hidrofílico, coincide con el de la triada [100+110] (señal **b3**) y que estas señales, aunque superpuestas, pueden distinguirse en el espectro del PFGE (AIP) (**a**).

Hay que destacar sin embargo, que la relación entre las señales de las distintas triadas para el caso del carbono metínico continúa siendo la misma que la observada en el resto de los disolventes.

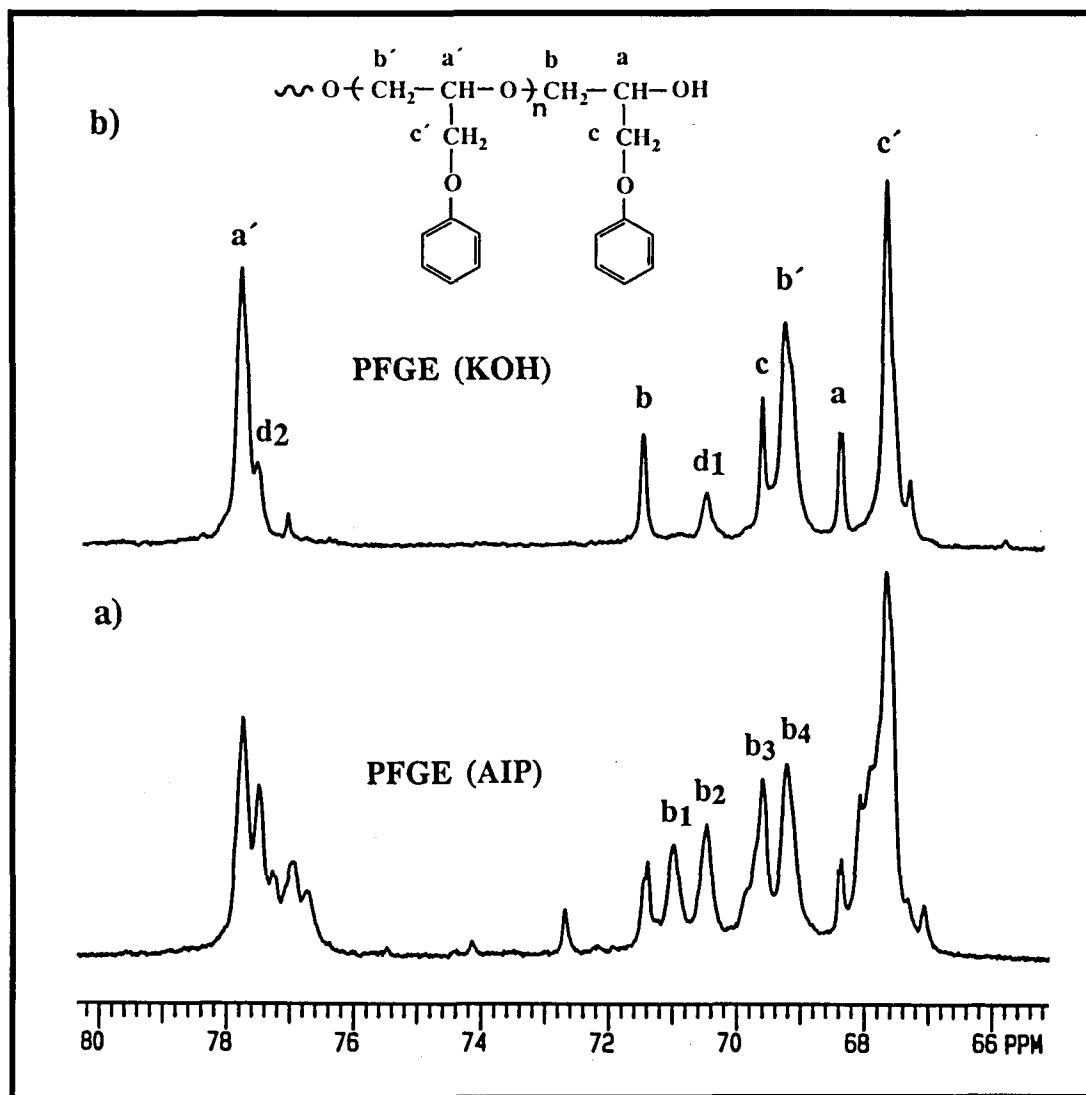


Figura 62.- Región de 80 a 66 ppm del espectro de ^{13}C RMN registrado en DMSO d_6 , del PFGE obtenido con a) AIP y b) KOH, como iniciadores.

Las señales **d1** y **d2** en el espectro (**b**), corresponden a los carbonos metilénico y metínico de la unión "cola-cola" de la unidad polimérica central, donde se inició el crecimiento telequérico de la cadena¹. Si bien el entorno de esta unidad "irregular" no se corresponde exactamente con el que poseen las distintas triadas irregulares, el desplazamiento de los carbonos de la misma está comprendido dentro

Resultados y discusión: Homopolimerización

de la región donde aparecen las triadas que poseen una unión "cola-cola" en su estructura ([001+011] y [010+101]).

Una vez asignadas las señales correspondientes a las irregularidades en el polímero modelo, por comparación se pueden asignar dichas señales en el PFGE obtenido con iniciadores coordinativos.

Si se analiza el espectro de la **figura 47**, se observa que las señales de los carbonos metínicos irregulares quedan comprendidas dentro de las del metino regular y las del deuterocloroformo, por lo que no se aprecian con claridad. Sin embargo, en la región metilénica sí pueden apreciarse dos señales (**5** y **6**) a 71.32 y 70.88 ppm que corresponden a los metilenos de las secuencias [001+011] y [010+101] (**figura 63**). La señal correspondiente a la secuencia [100+110] que debe aparecer a aproximadamente 70.3 ppm, no puede observarse con claridad por quedar comprendida dentro de las señales de los extremos de cadena que aparecen en esa misma zona.

En la **figura 63** se muestra la zona de 69.5 a 72.5 ppm del espectro de RMN de ^{13}C para dos muestras de PFGE de distinto grado de regularidad, indicando las distintas asignaciones realizadas. El cálculo aproximado de las áreas de las señales correspondientes a cada secuencia, permitió obtener una estimación del porcentaje de irregularidades existente en ambas muestras, tal y como se recoge en la tabla siguiente.

PFGE	Porcentaje calculado de triadas				% de uniones irregulares	Probabilidad de apertura de anillo		% de apertura β
	000+111	010+101	(100+110)	001+011		$P_{\alpha/\beta}$	$P_{\beta/\alpha}$	
a	95.8	1.5	(1.4)	1.4	2.8	0.98	0.02	98.6
b	50.5	18.5	(15.5)	15.5	34.0	0.97	0.04	96.6

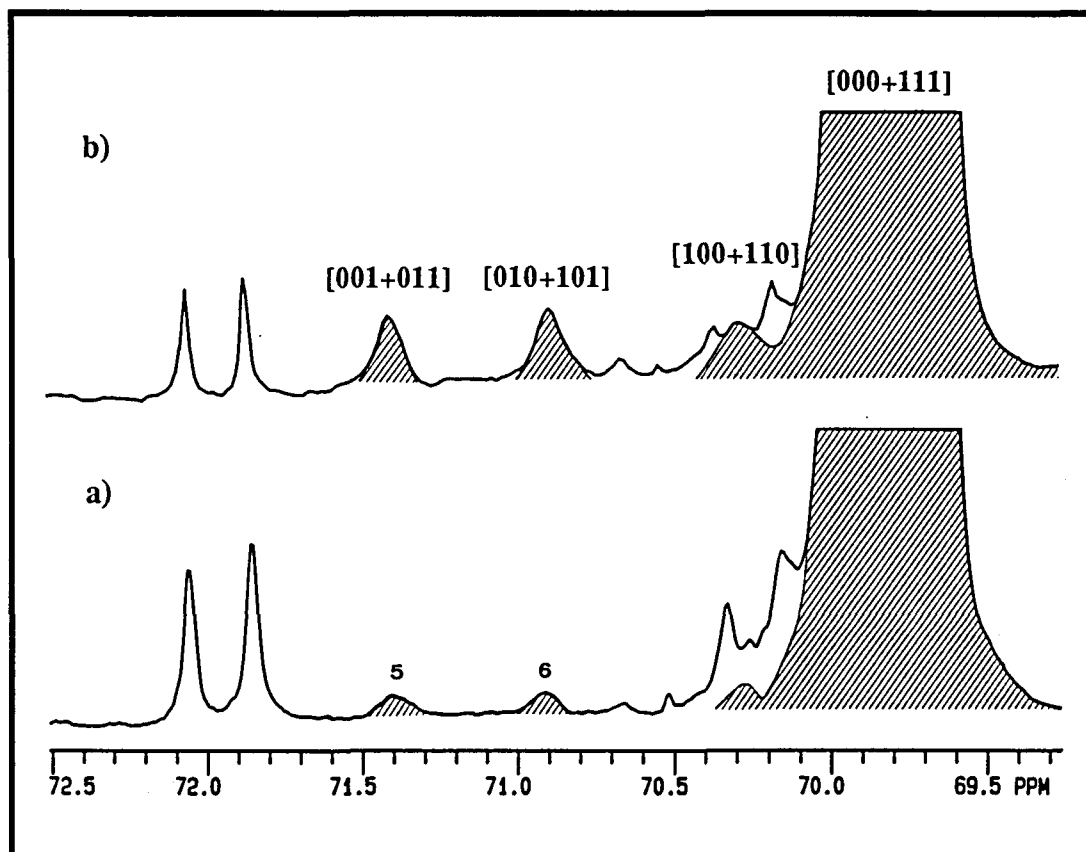


Figura 63 - Región de 72.5 a 69 ppm del espectro de RMN de ¹³C del PFGE-soluble, realizado en deuteriocloroformo.

- a) preparado con el sistema iniciador AIP/ZnCl₂ (Mon/inic. 100/1; Zn/Al 0.5)
 b) preparado con AIP/Zn(AcO)₂ (Mon/inic. 100/1; Zn/Al 0.5).

El hecho de que la intensidad de las tres triadas irregulares [001+011], [010+101] y [100+110] sea muy parecida, se debe a que para polímeros con elevada regioregularidad la $P_{\alpha/\beta}$ es ~ 1 y la $P_{\beta/\alpha} \sim 0$; ésto hace que la proporción entre las distintas triadas se aproxime a la descrita por el modelo estadístico de Bernoulli.

La cuantificación y el estudio más detallado del porcentaje de uniones irregulares calculado para cada polímero se discutirán posteriormente en el anexo II de este mismo capítulo. Hay que destacar sin embargo, que la regularidad obtenida en nuestro caso, es superior a la descrita para el poli(p-clorofenilglicidiléter).

Resultados y discusión: Homopolimerización

5 - ANALISIS DE LA FRACCION INSOLUBLE DEL PFGE.

Debido al elevado peso molecular de la fracción insoluble del PFGE, los espectros de RMN de ^{13}C no presentaron más que las señales de los carbonos de la cadena polimérica como puede verse en el espectro a de la **figura 45** (pág 83). Sin embargo, en algunas de las muestras de menor peso molecular se apreciaban cuatro señales de muy pequeña intensidad, que coincidían por su desplazamiento con los tres carbonos del extremo de cadena con un grupo OH secundario y con los carbonos metílicos del grupo isopropóxido inicio de cadena.

Las señales correspondientes a las unidades iniciales halogenadas, cuya existencia se pone de manifiesto por la presencia de un determinado porcentaje de cloro, no son observables, lo que indica que se encuentran en menor proporción que en la fracción soluble.

Estas observaciones, de acuerdo con lo establecido en la literatura⁸⁵, permiten concluir que la fracción isotáctica del polímero contiene mayoritariamente grupos iniciales isopropóxido y grupos finales hidroxilo.

Cuando se realizaron los espectros de RMN de ^{13}C de una muestra del mismo PFGE-insoluble sometida a un proceso de degradación parcial con n-butil-litio^{11d,41}, se observaron una serie de señales de baja intensidad que se coincidían con las numeradas como **1, 4, 8, 9, 10 y 12** en el espectro de la fracción soluble y asignadas a la agrupación final hidroxílica secundaria (pág. 110), lo cual confirma la estructura regular del polímero.

La elevada estereoregularidad del polímero pudo ponerse de manifiesto a través del cálculo del porcentaje de diadas isotácticas, que pudo estimarse en un 78-80% para todas las muestras de polímero insoluble preparadas con el iniciador AIP/ ZnCl_2 (ver anexo II, pág 189). El hecho de que la tacticidad observada en la muestra parcialmente degradada, sea menor que en la muestra de partida parece indicar que el proceso de degradación ha tenido lugar preferentemente por ruptura de las diadas isotácticas.

6 - ANALISIS DE LA FRACCION OLIGOMERICA DEL PFGE.

El análisis por RMN de ^{13}C de la fracción oligomérica mostró, además de las mismas señales observadas para la fracción soluble, otras que pueden atribuirse a la presencia de estructuras cíclicas y de productos de bajo peso molecular originados por iniciación catiónica.

La cuantificación de los distintos grupos finales no se llevó a cabo por considerar los resultados de poca relevancia. Sin embargo, pudo comprobarse de forma cualitativa, que estaban constituidos principalmente por grupos isopropóxido iniciales e hidroxilo finales y que la proporción de extremos halogenados era especialmente baja.

Otra observación importante, consiste en el hecho de que la proporción entre las señales de los carbonos de la cadena y los de los distintos grupos finales, cuando se relacionan con los pesos moleculares calculados por SEC, parecen indicar la presencia de un porcentaje considerable de cadenas que no poseen grupo final y que por lo tanto deben de corresponder a estructuras cíclicas.

También se pudo comprobar de forma cualitativa, que estos oligómeros poseen un mayor porcentaje de uniones irregulares que la fracción atáctica, hecho que resalta especialmente para los obtenidos con las relaciones $\text{Zn/Al} < 0.5$.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ ZnCl_2
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

CARACTERIZACION POR RMN

ANEXO I : COMPUESTOS MODELO

CARACTERIZACIÓN POR RMN

ANEXO I: COMPUESTOS MODELO

En el presente anexo se recogen de forma detallada las asignaciones y estudios de desplazamiento químico, realizados para aquellos compuestos modelo que no son comerciales o cuya determinación estructural no se encuentra de forma explícita en la literatura. Los datos que se relacionan en este capítulo se refieren fundamentalmente a la RMN de ^{13}C , que es la técnica empleada para la asignación estructural del polímero. La caracterización por RMN de ^1H , por su menor dificultad e interés, se ha descrito anteriormente en la parte experimental junto con la correspondiente síntesis de los productos.

También se detallan los estudios comparativos realizados por RMN de ^{19}F en polímeros y compuestos sencillos de estructura conocida y utilizados también como modelos para la asignación y cuantificación en el PFGE.

1 - CARACTERIZACION DE COMPUESTOS SENCILLOS

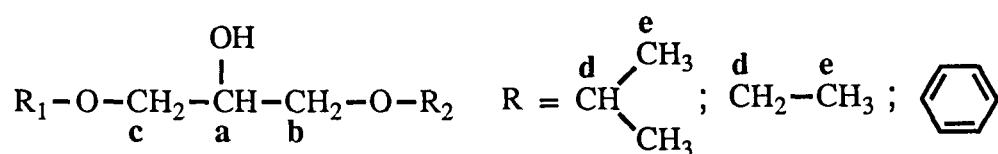
1.1 - MODELOS DEL GRUPO HIDROXILO 1º y 2º

a) Asignación estructural

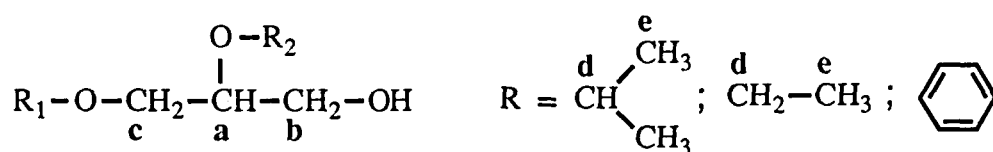
Las asignaciones realizadas para los distintos alcoholes primarios y secundarios preparados se basaron principalmente en cálculos empíricos y experiencias de DEPT. También se tuvo en consideración el signo del desplazamiento producido al derivatizar el compuesto con TAI o TFAA.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

En la tabla siguiente se recogen los desplazamientos observados y las asignaciones realizadas, para cada carbono de la zona alifática de los distintos hidroxi-alquil y ariléteres derivados del 1,2,3-propanotriol.



Sustituyente	a	b	c	d	e
R ₁ = R ₂ = i-Pr	69.47	69.10	69.10	71.79	21.75
R ₁ = R ₂ = Ph	68.65	68.56	68.56	----	----
R ₁ = Ph R ₂ = i-Pr	69.02	68.80	68.80	72.11	21.80
R ₁ = Ph R ₂ = Et	68.98	71.28	68.84	66.84	14.78



Sustituyente	a	b	c	d	e
R ₁ = Ph R ₂ = OH	70.51	63.56	68.68	----	----
R ₁ = Ph R ₂ = i-Pr	75.55	62.53	67.47	71.35	22.70
R ₁ = Ph R ₂ = Et	77.94	62.27	67.13	65.85	14.85

Del análisis de estos resultados se desprende que, en este tipo de estructuras, el metino de los alcoholes secundarios aparece alrededor de 68-69 ppm, mientras que el metileno de los alcoholes primarios lo hace a 62-63 ppm. También puede comprobarse que, mientras que el metileno **c** mantiene su desplazamiento más o menos invariable en todos los casos alrededor de los 68 ppm, el valor para el correspondiente metileno **b** varía en mayor medida en función de la estructura considerada.

b) Variación del desplazamiento químico por derivatización con TAI y TFAA.

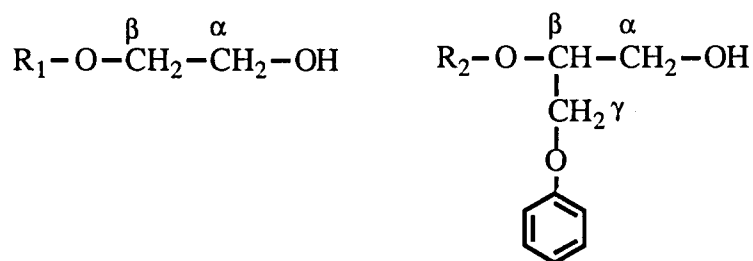
Los estudios publicados en la literatura sobre la inducción, vía derivatización, de variaciones del desplazamiento químico en RMN de ^{13}C , son escasos y se refieren principalmente al caso del TAI⁹⁹. En ellos se describe que al formarse el derivado, el carbono en α experimenta un desapantallamiento y el carbono en β un apantallamiento, pudiéndose diferenciar claramente los alcoholes primarios y secundarios según la magnitud de tales efectos en el desplazamiento químico ($\Delta\delta \text{ C}\alpha = +4.5$ a $+5.5$ ppm y $\Delta\delta \text{ C}\beta = -4$ ppm para los alcoholes primarios y $\Delta\delta \text{ C}\alpha = +6.0$ a $+8.0$ ppm y $\Delta\delta \text{ C}\beta = -3$ ppm para los alcoholes secundarios).

Con el fin de estudiar el distinto comportamiento observado en el caso de los alcoholes primarios y secundarios que poseen un átomo de oxígeno en la posición β y ampliar el conocimiento para el caso de la derivatización con TFAA, se efectuaron una serie de experiencias con los alcoholes preparados anteriormente, añadiendo además el 2-etoxietanol y el 2-fenoxietanol como modelos de alcohol primario. Así se registraron los espectros de los correspondientes derivados con TAI y TFAA y se realizaron las asignaciones basándose en las experiencias de DEPT y en el signo del desplazamiento experimentado al derivatizar.

En las dos tablas siguientes se reflejan los cambios inducidos en el desplazamiento químico de los carbonos alifáticos, en función de su posición relativa respecto al grupo hidroxilo.

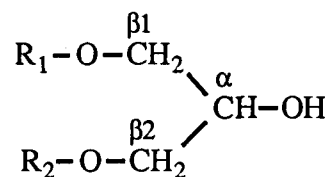
Resultados y discusión: Homopolimerización .

1) Comportamiento de los alcoholes primarios:



Sustituyentes	C	Sin derivatizar	+ TAI		+ TFAA	
		δ (ppm)	δ (ppm)	Δ δ	δ (ppm)	Δ δ
R ₁ = Et	α	61.15	65.86	+4.71	66.35	+5.20
	β	71.51	67.36	-4.15	67.44	-4.07
	δ	66.17	66.21	+0.04	67.32	+1.15
R ₁ = Ph	α	61.01	65.19	+4.18	66.23	+5.22
	β	68.89	65.04	-3.85	65.35	-3.54
R ₂ = Et	α	62.27	66.39	+4.12	67.41	+5.14
	β	77.94	74.95	-3.00	75.93	-2.01
	γ	67.13	65.88	-1.25	65.90	-1.23
	δ	65.85	65.90	+0.05	65.97	+0.13
R ₂ = i-Pr	α	62.53	66.92	+4.39	---	---
	β	75.55	72.53	-3.02	---	---
	γ	67.49	66.34	-1.15	---	---
	δ	71.35	71.68	+0.33	---	---

2) Comportamiento de los alcoholes secundarios:



Sustituyentes	C	Sin derivatizar	+ TAI		+ TFAA	
		δ (ppm)	δ (ppm)	$\Delta \delta$	δ (ppm)	$\Delta \delta$
$R_1 = R_2 = i\text{-Pr}$	α	69.47	75.36	+5.89	76.07	+6.60
	β	69.10	65.74	-3.36	65.97	-3.13
	δ	71.79	72.02	+0.23	74.07	+2.28
$R_1 = R_2 = \text{Ph}$	α	68.65	73.50	+4.85	74.93	+6.28
	β	68.56	65.51	-3.05	65.89	-2.67
$R_1 = i\text{-Pr}$ $R_2 = \text{Ph}$	α	69.02	74.45	+5.43	75.45	+6.43
	β_1	68.80	65.48	-3.32	65.71	-3.09
	β_2	68.80	65.73	-3.07	66.09	-2.71
	δ	72.11	72.26	+0.15	75.05	+2.94

Como puede comprobarse del análisis de estos resultados para los derivados con TAI, la magnitud de las variaciones experimentadas por los desplazamientos es menor a la descrita para los alcoholes de cadena totalmente carbonada y si bien

Resultados y discusión: Homopolimerización .

continúan diferenciándose los alcoholes primarios de los secundarios por el orden de la magnitud de $+\Delta\delta C\alpha$ y $-\Delta\delta C\beta$, la distinción no es tan clara en este caso.

En el caso de los derivados con TFAA, se comprueba que la magnitud de los desplazamientos inducidos en el $C\alpha$ es superior a la observada anteriormente y que la de los $C\beta$ es algo inferior. También destaca que, mientras que en los derivados con TAI la influencia observada sobre los $C\delta$ es muy reducida, en el caso de los derivados del TFAA este carbono experimenta un fuerte desapantallamiento que puede llegar casi a los 3 ppm.

A continuación se resume el comportamiento seguido por cada uno de los carbonos en los distintos alcoholes primarios y secundarios:

Posición	Desplazamiento con TAI		Desplazamiento con TFAA	
	Alc. 1º	Alc. 2º	Alc. 1º	Alc. 2º
α	+ 4.1 a + 4.7	+ 4.8 a + 5.9	+ 5.1 a + 5.2	+ 6.2 a + 6.6
β	-3.0 a - 4.0		-2.0 a -4.0	
δ	~ + 0.05	~ + 0.25		+ 2.2 a +3.0

Desplazamientos en partes por millón referidas al TMS

Un hecho remarcable es que en ambos casos, en los alcoholes secundarios, la magnitud del desplazamiento inducido para el $C\beta$ unido a un resto aromático es siempre 0.25 a 0.50 ppm menor que para el correspondiente carbono unido a un resto alifático. Este comportamiento resultó de gran utilidad a la hora de distinguir entre el metileno correspondiente a la cadena y el de la ramificación tanto en el DFGE como en el polímero.

c) Determinación de la estructura del DFGE y estudio de sus derivados con TAI y TFAA.

La molécula de DFGE, que constituye el principal modelo para la asignación en el polímero de las unidades finales con grupos hidroxilo e isopropóxido, fue aislada como un subproducto de la reacción del fenilglícidiléter con isopropóxido sódico en isopropanol y cuyo producto principal es el 1-fenil-3-isopropoxi-2-propanol.

Teniendo en cuenta las condiciones en que se lleva a cabo la reacción y la relativa simplicidad de las señales observadas en los respectivos espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , se puede concluir que este producto es una especie oligomérica formada por la unión, por apertura "normal", de dos o más moléculas de FGE. El hecho de que se haya podido aislar por fraccionamiento a vacío indica que posee un bajo peso molecular, por lo que se puede pensar que se trata de un dímero, extremo que puede confirmarse mediante el análisis de la integración de las distintas señales en el espectro de ^1H RMN.

Para poder determinar la estructura exacta de este compuesto se registraron los espectros de ^{13}C y de DEPT tanto del compuesto puro como de los productos de derivatización "in situ" con TAI y TFAA del mismo (**figura 64**).

En la zona alifática del espectro de RMN de ^{13}C del producto sin derivatizar (**figura 64 a**), pueden observarse cuatro señales metínicas y ocho metilénicas que, por su relación de intensidades y por su disposición parece lógico pensar que corresponden a dos carbonos metínicos y cuatro metilénicos cuyas señales se hayan desdobladas. El quinto carbono metínico a $\delta = 72.24$ ppm junto con el carbono metílico a $\delta = 21.69$ ppm (no representado), aparecen aislados y pueden asignarse, por comparación con otros modelos, al carbono metílico y metínico del grupo isopropilo.

En algunos casos en las señales de la región aromática (no representadas) también pueden observarse desdoblamientos.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

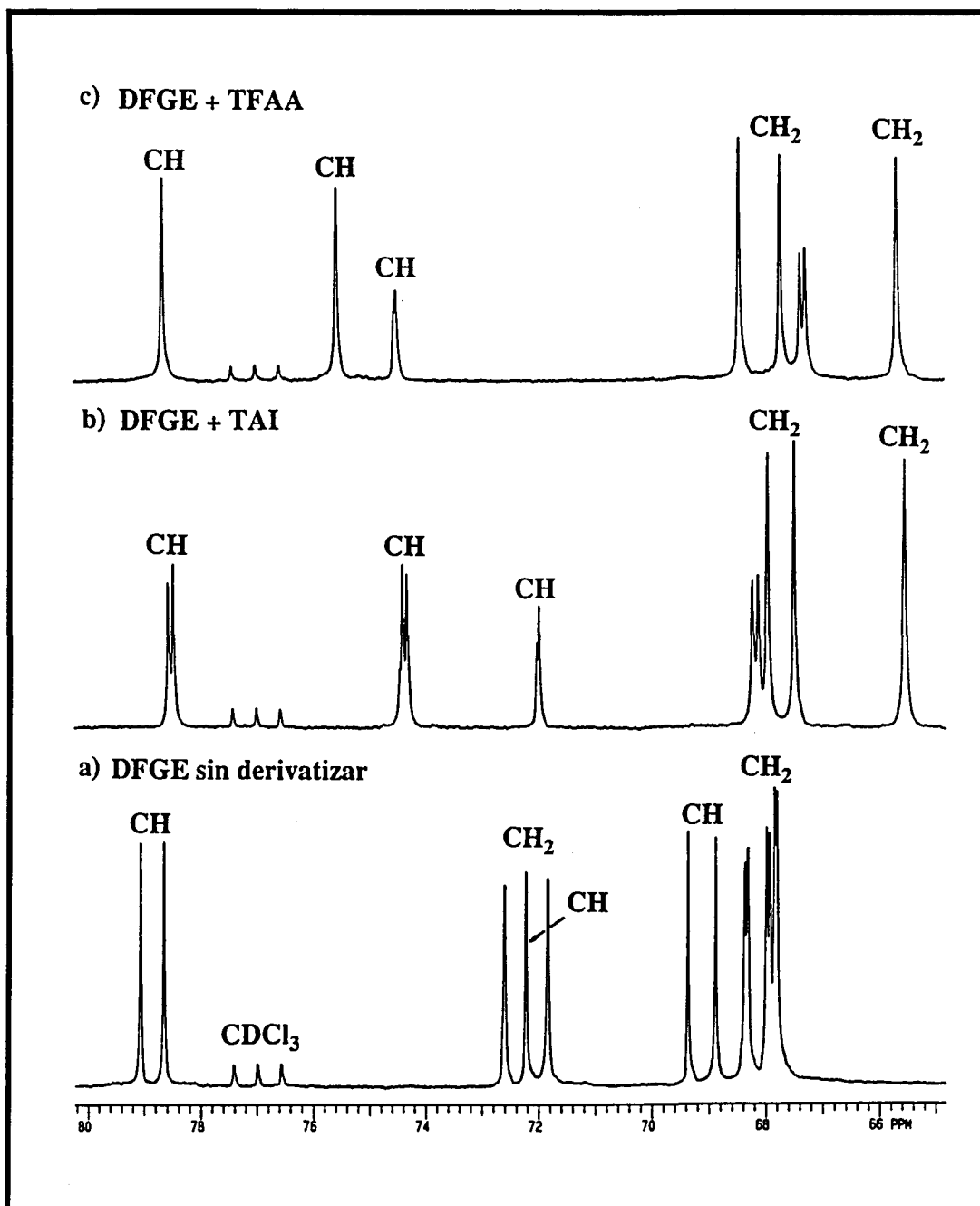
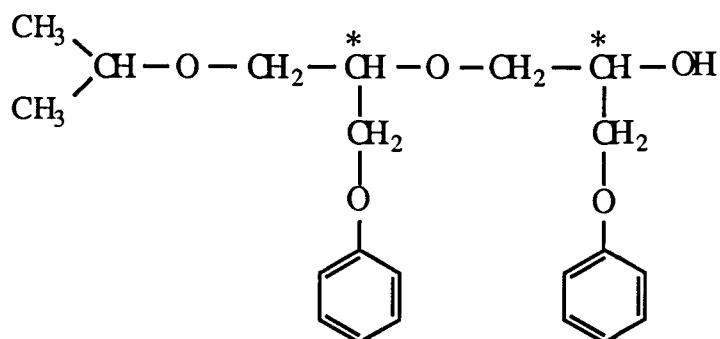


Figura 64 -Región de 65 a 80 ppm de los espectros de RMN de ¹³C del DFGE y de sus correspondientes derivados con TAI y TFAA.(Espectros realizados en deuteriocloroformo; desplazamientos en partes por millón referidos al TMS)

El hecho de que todos los carbonos, salvo los del grupo isopropilo, presenten dos señales de igual intensidad, estaría de acuerdo con la estructura propuesta para el 1,4-bis(fenoximetil)-7-metil-3,6-dioxaoctan-1-ol (DFGE) y que se muestra a continuación:



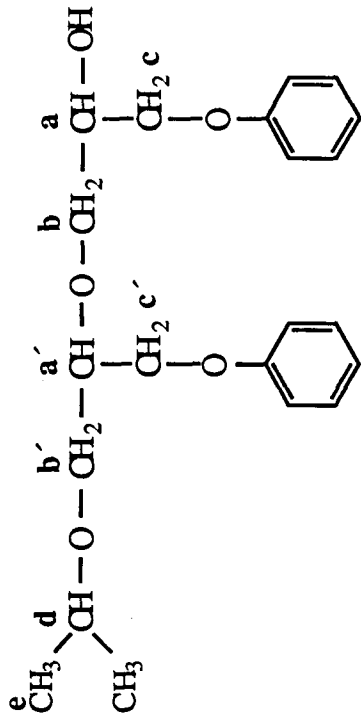
Como puede observarse, el compuesto presenta dos centros asimétricos por lo que, teniendo en cuenta que la vía sintética utilizada para su preparación no es estereoselectiva, es de esperar que esté constituido por una mezcla equimolecular de diastereoisómeros RR, SS, RS y SR. El hecho de que sólo se puedan detectar para cada carbono dos señales y no cuatro, se debe a que los enantiómeros son no distinguibles dos a dos (RR + SS) y (RS + SR).

Si se analizan los espectros de la **figura 64**, se puede comprobar que al efectuar la derivatización se produce un fuerte desplazamiento (positivo en unos casos y negativo en otros) para tres de los carbonos de la molécula que deben de corresponder en consecuencia al fragmento hidrofílico, los restantes carbonos permanecen inalterados o sufren desplazamientos menores. Otra observación importante reside en el hecho de que al sustituir el grupo OH por el carbamato o el trifluoroacetato, disminuye notablemente la multiplicidad de las señales, desapareciendo en la mayoría de ellas para el caso del trifluoroacetato.

En la tabla siguiente (**Tabla 2**) se recogen los desplazamientos químicos y la magnitud de las variaciones experimentadas en los mismos al derivatizar, así como la asignación realizada para cada carbono.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Tabla 2 - Desplazamientos químicos de la molécula de DFGE y de sus correspondientes derivados con TAI y TFAA.



DFGE sin derivatizar				DFGE + TAI					DFGE + TFAA				
$\delta(\text{ppm})$	$\delta(\text{ppm})$	DEPT	Asig.	$\delta(\text{ppm})$	$\delta(\text{ppm})$	DEPT	$\Delta \delta(1)$	Asig.	$\delta(\text{ppm})$	$\delta(\text{ppm})$	DEPT	$\Delta \delta^*$	Asig.
79.08				78.56									
78.67	78.87	CH	a'	78.48	78.52	CH	-0.35	a'	78.65	78.65	CH	-0.22	a'
72.62				74.40									
71.86	72.24	CH ₂	b	74.32	74.36	CH	+5.23	a	75.55	75.55	CH	+6.42	a

Anexo I : Compuestos modelo

72.24	72.24	CH	d	71.98	71.98	CH	-0.26	d	74.49	74.49	CH	+2.25	d
69.38	69.13	CH	a	68.21	68.16	CH ₂	-4.08	b	68.43	68.43	CH ₂	-3.81	b
68.89				68.11									
68.38	68.35	CH ₂	c	67.95	67.95	CH ₂	-0.03	b'	67.70	67.70	CH ₂	-0.14	c'
68.33													
68.00	67.98	CH ₂	b'	67.48	67.48	CH ₂	-0.36	c'	67.34	67.29	CH ₂	-0.69	b'
67.95									67.25				
67.86	67.84	CH ₂	c'	65.54	65.54	CH ₂	-2.81	c	65.65	65.65	CH ₂	-2.70	c
67.82													
21.69	21.69	CH ₃	e	21.50	21.50	CH ₃	-0.19	e	21.60	21.60	CH ₃	-0.09	e

* Aunque todos los espectros están registrados en deuterocloroformo hay que considerar que al introducir los reactivos de derivatización (TAI Y TF_{AA}) se produce un cambio de polaridad en el medio que puede variar ligeramente el desplazamiento de carbonos que están lejos de el grupo funcionalizado, es por ésto que valores pequeños de $\Delta \delta$ no pueden considerarse significativos.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

La asignación de todos los carbonos se pudo realizar considerando la naturaleza (DEPT) y desplazamiento químico de los mismos y sobre todo, comparando el comportamiento seguido frente a los reactivos de derivatización con el observado para los modelos sencillos.

Como se ha comentado anteriormente los carbonos **a**, **b** y **c** son distinguibles fácilmente de los **a'**, **b'** y **c'** debido a que los primeros, que se encuentran en las posiciones α y β respecto al grupo OH, experimentan notables cambios en su desplazamiento cuando se adiciona TAI o TFAA, por el contrario los segundos, salvo pequeños cambios permanecen inalterados.

Puede comprobarse también, que en todos los casos las magnitudes de los desplazamientos inducidos por los reactivos de derivatización, concuerdan perfectamente con los valores esperados, según los estudios realizados anteriormente, para los alcoholes secundarios β di-oxigenados.

La asignación de los carbonos metínicos **a**, **a'** y **d** puede realizarse sin dificultades debido a que presentan desplazamientos y evoluciones muy diferenciados entre sí, lo que ocurre también para el caso del carbono metílico **e**.

En los carbonos metilénicos, que presentan desplazamientos más próximos, la asignación y especialmente la distinción entre los correspondientes a la cadena y a la ramificación, pudo realizarse teniendo en cuenta las pequeñas diferencias observadas en los estudios modelo, tanto en sus desplazamientos químicos como en la magnitud de la variación de los mismos con el TAI y el TFAA.

Finalmente se puede mencionar que por RMN de ^{19}F del correspondiente aducto con la HFA (hexafluoroacetona), se ha podido comprobar que la molécula de DFGE es un alcohol secundario y que la unión entre las dos unidades de FGE es del tipo "normal".

En la **figura 65** se recogen las asignaciones realizadas sobre el espectro de RMN de ^{13}C del DFGE. Las señales del correspondiente espectro de RMN de protón, que se recogen en la parte experimental, también están de acuerdo con la estructura propuesta anteriormente.

Anexo I : Compuestos modelo

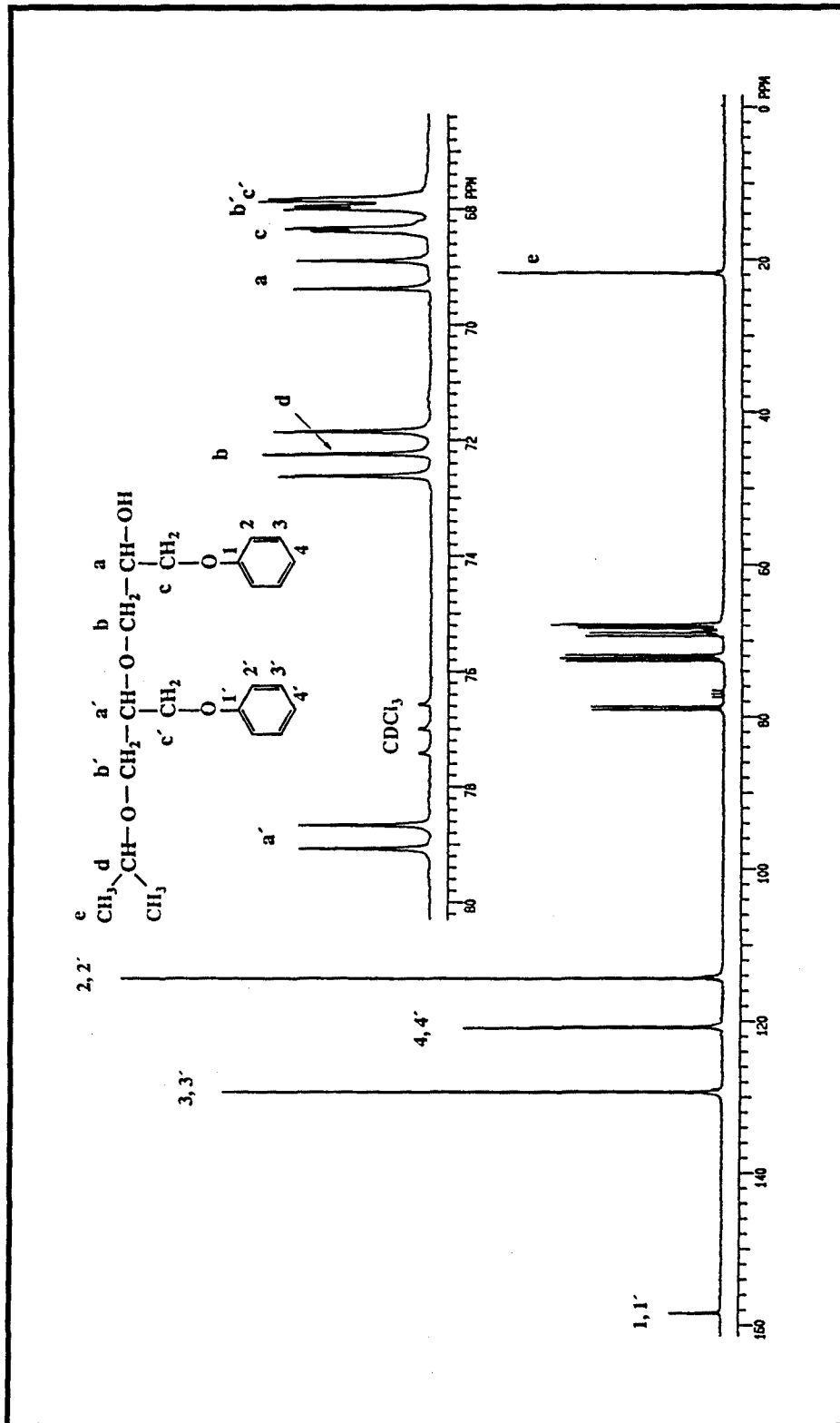


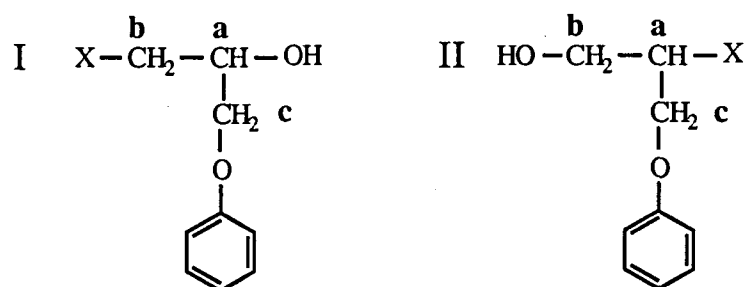
Figura 65 - Espectro de RMN de ^{13}C y asignación de las señales para el DFGE. (Realizado en deuteriocloroformo)

Resultados y discusión: Homopolimerización .

1.2 - MODELOS DE LOS HALOGENUROS 1º y 2º

Debido a la gran tendencia que manifiestan los compuestos glicídlicos a experimentar la apertura normal incluso en medios ácidos, las distintas halohidrinas preparadas poseían mayoritariamente el grupo halógeno unido a un carbono primario. Sin embargo, y a pesar de su pequeña proporción, las señales de las correspondientes halohidrinas isómeras fueron lo suficientemente claras e intensas como para poder considerar también su determinación estructural.

La asignación de los distintos carbonos alifáticos, que se recogen en la tabla a continuación, se llevó a cabo por comparación con los desplazamientos de moléculas más sencillas, aplicando cálculos empíricos y con la ayuda de los correspondientes espectros de DEPT.

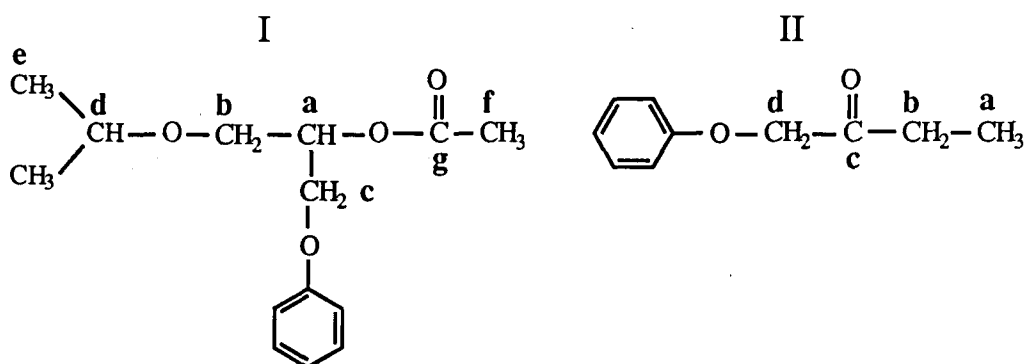


	Halohidrina I			Halohidrina II		
Halogeno	a	b	c	a	b	c
X = Cl	69.72	45.78	68.36	59.46	63.64	68.35
X = Br	69.29	34.76	69.04	51.90	63.90	68.50
X = I	70.16	9.07	69.12	31.80	64.60	68.40

1.3 - MODELOS CON EL GRUPO CARBONILO

En este apartado se engloba la caracterización de dos tipos de compuestos que presentan grupos carbonilo en su estructura, por una parte, con carbonilo de éster, el acetato del 1-fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol y de otra, con carbonilo de cetona, la 1-fenoxi-2-butanona.

Como en los casos anteriores la asignación de todas las señales se realizó en base a las experiencias de DEPT, a cálculos empíricos y por comparación con los espectros de sustancias más sencillas. En las siguientes tablas se recogen las asignaciones realizadas para cada uno de los modelos:



Carbono	I	II
a	71.22	6.83
b	66.15	32.05
c	65.96	207.98
d	72.14	72.28
e	21.80	---
f	20.89	---
g	170.30	---

Resultados y discusión: Homopolimerización .

2 - CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE ESTRUCTURA POLIMERICA.

Como ya se ha mencionado, la preparación de polímeros y oligómeros del fenilglícidiléter, obtenidos a partir de iniciadores distintos al sistema estudiado, supuso un buen punto de referencia para realizar distintas asignaciones. El empleo de iniciadores cuyo mecanismo de polimerización está ampliamente estudiado, conduce a modelos de estructura y grupos finales conocidos.

Los polímeros utilizados como modelo y cuya preparación se describe en la parte experimental fueron:

- a) Dos muestras de PFGE regular obtenidas por vía aniónica con los iniciadores K (t-BuO) y KOH.
- b) Dos de PFGE irregular, obtenidas por vía catiónica con iniciadores AIP y ZnCl₂.

Estos polímeros se caracterizaron por RMN de ¹H y ¹³C, así como por espectroscopía infrarroja. También se realizaron experiencias de DEPT y de desplazamiento por derivatización, fundamentalmente con TAI. Asimismo se realizaron estudios de RMN de ¹⁹F de sus aductos con HFA. En estos modelos no se pretendió una asignación completa de todas las señales, sino que se realizó un estudio suficiente para corroborar la estructura y la presencia de los grupos finales esperados, profundizando solamente en la asignación de aquellas zonas que permitían obtener información de utilidad para la identificación de señales en los espectros del PFGE obtenido con iniciadores de coordinación. Estos estudios se han venido detallando a medida que se precisaban en las distintas partes de la discusión.

En las **figuras 66 y 67** se muestran los espectros de RMN de ¹³C de los polímeros obtenidos por polimerización aniónica. En el caso del PFGE obtenido con K (t-BuO) (**figura 66**) se incluye también el correspondiente espectro infrarrojo, donde puede observarse la banda a 1670 cm⁻¹ asignada a la tensión del doble enlace y que no aparece en las muestras obtenidas mediante un mecanismo coordinativo.

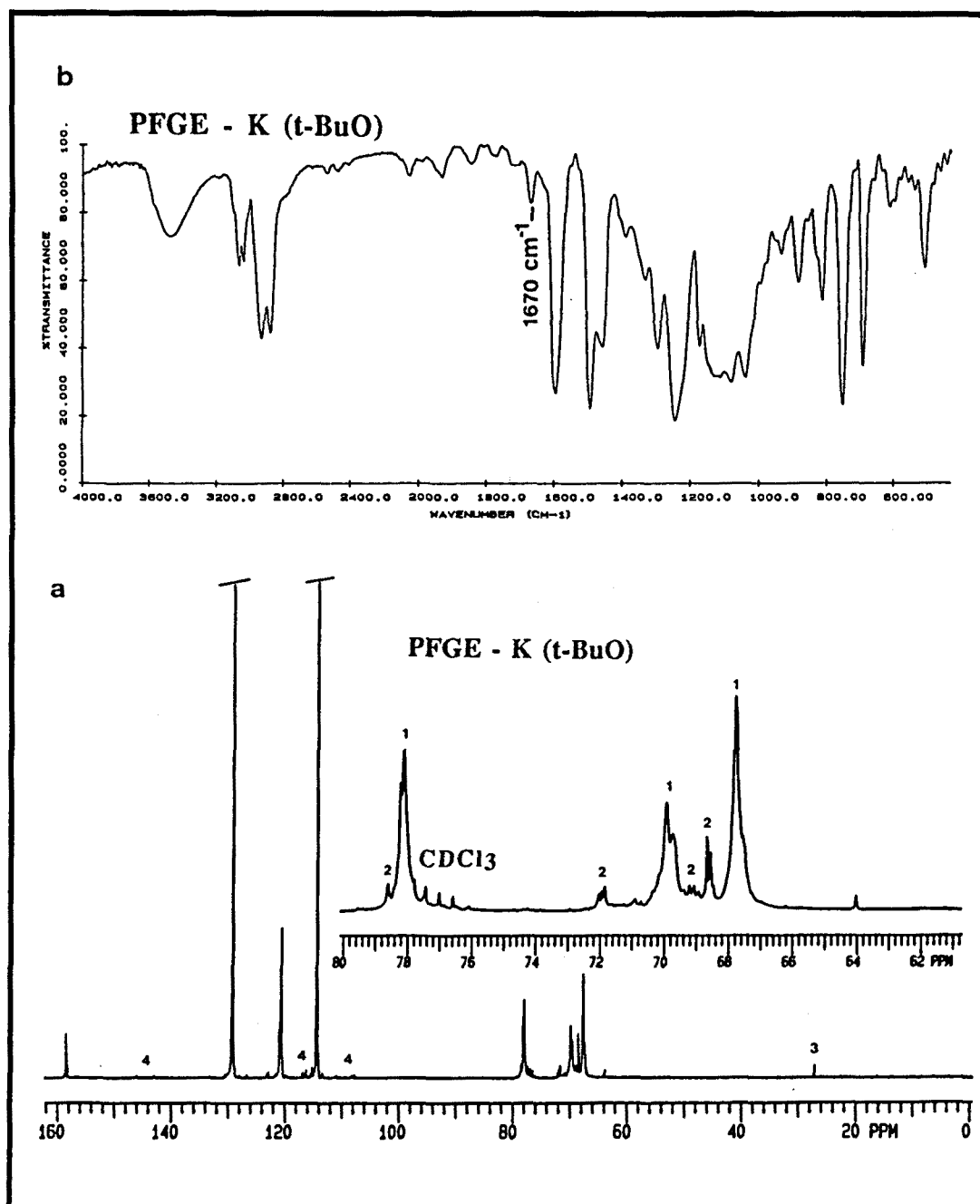


Figura 66 - Espectros del PFGE obtenido utilizando como iniciador el terbutóxido potásico.

- a) ^{13}C RMN realizado en deuterocloroformo.
- b) FT-IR realizado en pastilla de bromuro potásico.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

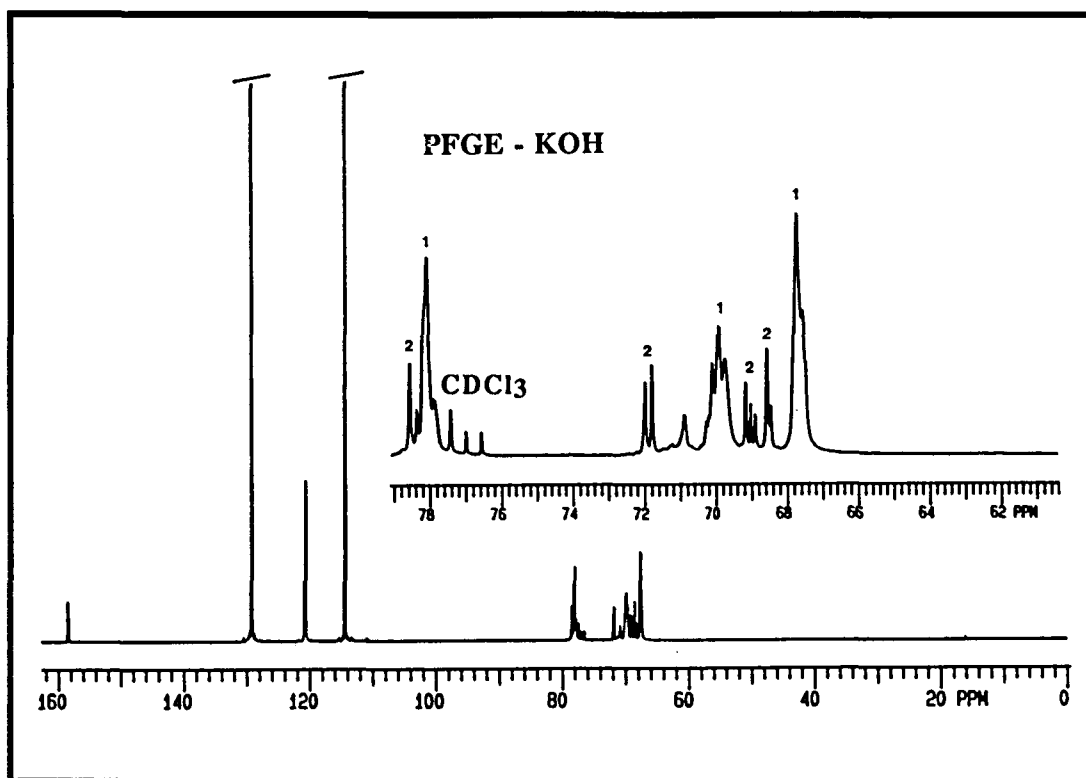


Figura 67 - Espectro de RMN de ^{13}C del PFGE obtenido utilizando como iniciador KOH (realizado en deuterocloroformo).

Como puede comprobarse en ambas figuras, las señales de la zona alifática (1) se corresponden con las observadas para el caso del PFGE obtenido por vía coordinativa pero sin el desdoblamiento debido a la tacticidad de la cadena, lo cual confirma que se trata de polímeros regioregulares y de baja estereoregularidad, como era de esperar para unos sistemas de polimerización típicamente aniónicos. En el caso del polímero obtenido con KOH (figura 67) pueden observarse claramente las señales debidas a los extremos de cadena hidroxílicos (2) que presentan la misma multiplicidad que para el caso del PFGE coordinativo. Para el polímero obtenido con K (t-BuO) además de las señales anteriores pueden observarse las debidas al extremo de cadena con un grupo t-butoxido (3) y a las insaturaciones (4).

En las **figuras 68 y 69** se muestran los espectros de ¹³C de los PFGE obtenidos por vía catiónica (iniciadores ZnCl₂ y AIP).

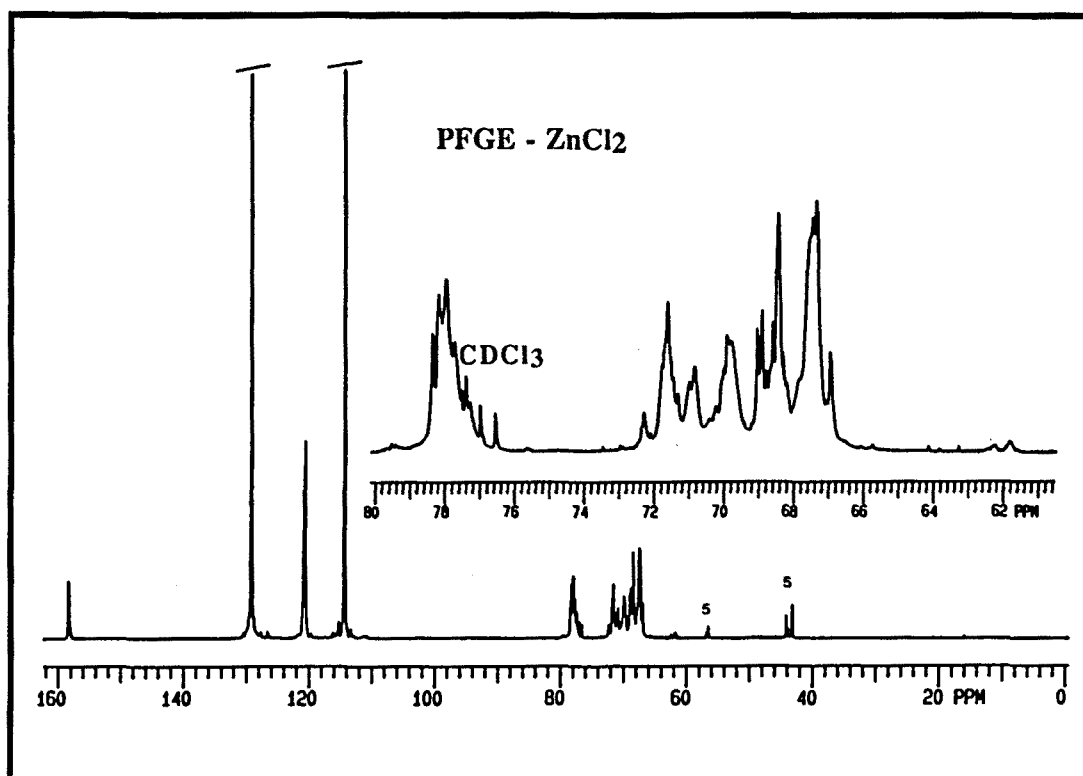


Figura 68 - Espectro de ¹³C RMN del PFGE obtenido con ZnCl₂ como iniciador (realizado en deuteriocloroformo).

Las señales que se pueden observar en ambos espectros (**figuras 68 y 69**) presentan una mayor complejidad como corresponde al alto grado de irregularidades presentes en la cadena polimérica así como a la presencia de oligómeros de estructura cíclica^{23b}.

En el caso del PFGE obtenido con ZnCl₂ destacan un grupo de señales entre 43 y 58 ppm que no aparecen en el resto de los espectros y que se deben a los extremos de cadena con halógeno (5).

Resultados y discusión: Homopolimerización .

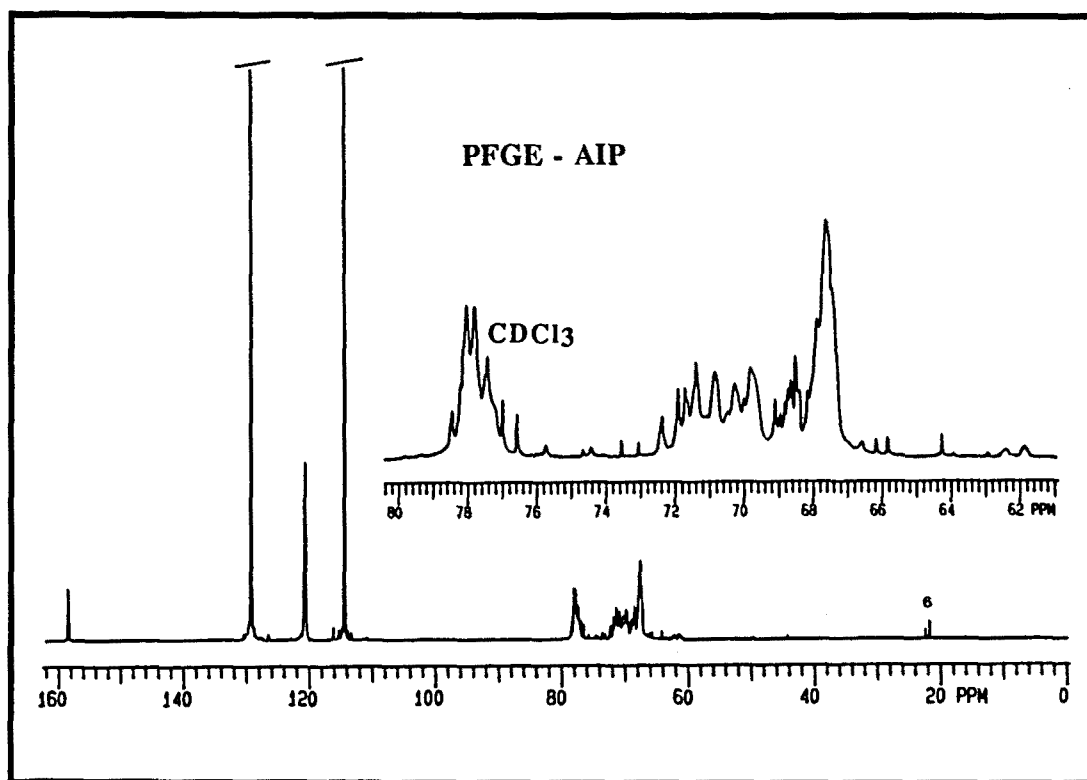


Figura 69 - Espectro de ^{13}C RMN del PFGE obtenido con AIP como iniciador (realizado en deuterocloroformo).

Lo mismo puede decirse en el caso del PFGE obtenido con AIP donde las señales (6) son debidas a los metilos de los extremos de cadena con los restos isopropóxido. Otras señales de baja intensidad presentes en estos espectros son las que aparecen a ~ 62 ppm y que corresponden a las terminaciones hidroxílicas primarias ($-\text{CH}_2\text{-OH}$).

En todos los casos los respectivos espectros infrarrojo resultaron muy similares sin que, salvo en el caso del PFGE-K(t-BuO), se pudieran observar bandas que pudieran asignarse inequívocamente a las vibraciones de los distintos grupos finales, debido a su superposición con otras señales y sobre todo a la pequeña proporción relativa en que se encuentran.

3 - ESTUDIOS DE ¹⁹F RMN

Tal y como se ha comentado en el apartado de resultados y discusión la derivatización de los grupos hidroxilo en forma de trifluoroacetato y su estudio por ¹⁹F RMN, no aportó en nuestro caso ningún tipo de información estructural permitiendo sólo llevar a cabo la cuantificación de los grupos hidroxilo, únicamente en aquellos casos en los que se poseía una cantidad de muestra relativamente importante.

Por el contrario, la formación de los correspondientes aductos con hexafluoroacetona (HFA) fue de gran utilidad, por lo que se realizó un estudio con compuestos y polímeros de estructura conocida con el fin de determinar el desplazamiento químico y la multiplicidad de las señales. En las siguientes tablas se detallan los resultados obtenidos para los distintos compuestos modelo con funcionalidades de alcohol primario y secundario:

Modelos de alcohol primario

Compuesto	multiplicidad	δ (ppm)*
2-Fenoxietanol	singlete	- 81.91
PEG-6000	singlete	- 81.62
PPG-EO (2800)	singlete intenso	- 81.68
	singlete débil	- 81.61
		- 80.35
	4 mutipletes	- 80.95
	muy débiles	- 81.45
		- 82.40

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Modelos de alcohol secundario

Compuesto	multiplicidad	δ (ppm)*
1-Fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol	2 cuádrupletes 1:3:3:1	- 81.25 - 83.31
DFGE	4 cuádrupletes 1:3:3:1	- 80.39 - 80.97 - 82.05 - 82.44
PPG 4000	2 multipletes 2 cuádrupletes 1:3:3:1	- 80.20 - 82.30 - 80.85 - 83.05

* Todos los desplazamientos están referidos al CFCl_3 tomando como criterio de signo el habitual (señales más desapantalladas con signo positivo y señales más apantalladas con signo negativo)

Del análisis de estos datos se desprende que los aductos de los alcoholes primarios forman un singlete que aparece a valores de desplazamiento químico muy definidos (-81.5 a -82.0 ppm). Sin embargo, cuando el alcohol de partida es secundario y además el carbono hidroxílico es asimétrico se produce una no equivalencia de los dos grupos trifluorometil y las señales se observan como cuádrupletes 1:3:3:1, si el sistema formado es A_3X_3 , o como multipletes con apariencia de cuádrupletes si es A_3B_3 ^{169,171}. Los desplazamientos químicos para estos casos se encuentran en un intervalo mucho más amplio (-80.0 a -83.5 ppm)

En la siguiente figura (**figura 70**) se muestra la región de interés de los espectros de ^{19}F RMN para algunos de los compuestos modelo.

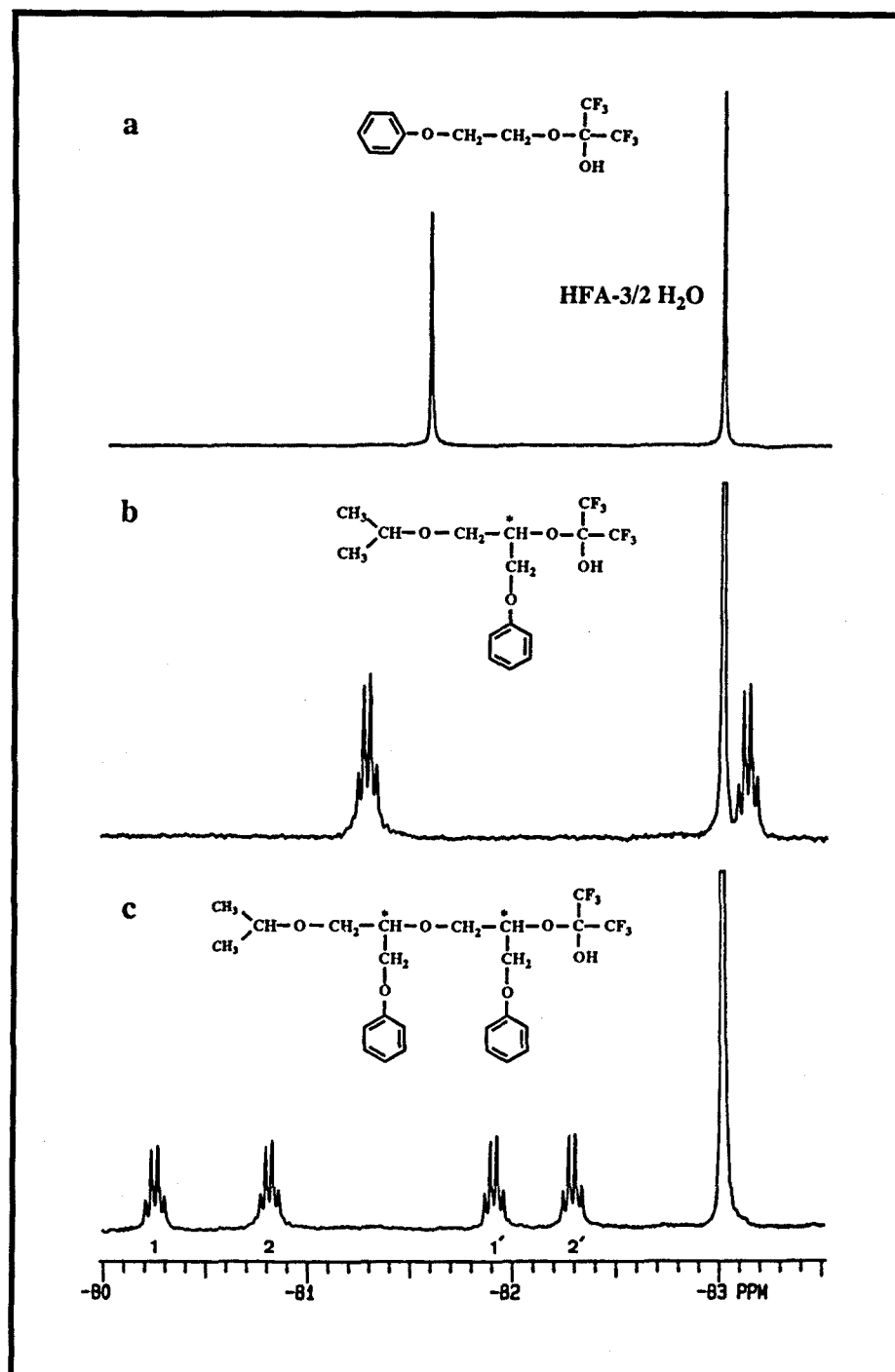


Figura 70 - Región de -80.0 a -84.0 ppm de los espectros de ¹⁹F de los aductos del: a) 2-fenoxietanol; b) 1-fenoxi-2-isopropoxi-2-propanol y c) DFGE.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Como puede comprobarse, en el espectro **b**, el desdoblamiento producido por la presencia del carbono asimétrico es de ~ 2 ppm, suponiendo esta misma magnitud en el espectro **c**, donde el compuesto es una mezcla de diastereómeros, puede considerarse que los cuatro cuatrupletes se agrupan en dos pares 1, 1' y 2, 2', correspondientes cada uno de ellos a un diastereoisómeros.

Este es el comportamiento que se observa también para el PPG 4000 donde la influencia de los dos últimos carbonos asimétricos de la cadena es el origen de los cuatro cuatrupletes del espectro. El hecho de que las cuatro señales tengan la misma intensidad indica que efectivamente se trata de un polímero totalmente atáctico.

Un modelo que reúne todas las observaciones realizadas es el del polipropilenglicol terminado con óxido de etileno (PPG-EO). La estructura de este polímero consiste en una cadena central de óxido de polipropileno, en el cual se han sustituido la mayoría de los alcoholes secundarios finales, por las unidades $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (pequeña proporción) ó $(-\text{O-CH}_2\text{CH}_2)_n\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (gran proporción) mediante la inyección de óxido de etileno en la etapa de terminación. Como se recoge en la tabla de la página 177, en el espectro pueden detectarse dos singletes con distinta intensidad correspondientes a los alcoholes primarios y los multipletes de muy baja intensidad debidos al porcentaje de extremos de poli(óxido de propileno) libres.

Estos resultados indican que pueden diferenciarse los extremos de cadena primarios de los secundarios y que además en el caso de estos últimos la multiplicidad de las señales puede aportar información sobre la tacticidad de la cadena.

Las constantes de acoplamiento observadas para estos sistemas son del orden de 8-9 Hz, valores que están de acuerdo con los descritos para $^4\text{J}_{\text{F-F}}^{169}$.

CARACTERIZACION POR RMN

ANEXO II: CUANTIFICACION POR RMN

Con el fin de establecer la relación entre la composición del sistema iniciador y la estructura del polímero resultante, se realizaron algunas experiencias de cuantificación para conocer principalmente el grado de regio y estereoregularidad del polímero así como la proporción de los extremos de cadena presentes.

Estas experiencias, que se concretaron en el cálculo del grado de tacticidad, del tanto por ciento de uniones irregulares y del de grupos finales isopropóxido e hidroxilo, no pretendieron en ningún momento la cuantificación exacta de cada uno de los parámetros estudiados, sino obtener valores aproximados que permitieran una comparación y un estudio de su evolución relativa con las distintas variables de la reacción.

Las experiencias de cuantificación, realizadas por integración de las señales de RMN según los procedimientos descritos en la literatura, fueron de dos tipos:

- a) Cuantificaciones absolutas, en las que se realizaron los cálculos con la ayuda de un patrón interno introducido a tal efecto.
- b) Cuantificaciones relativas, en las que se relacionaron señales comparables dentro del mismo espectro, realizado en condiciones cuantitativas^{145d}.

En ambos casos los valores se calcularon por distintas vías y cuando fue posible, los métodos de determinación se contrastaron utilizando muestras de polímeros comerciales con estructuras y proporción de grupos finales conocidos. Asimismo, se realizaron previamente ensayos tendentes a establecer la

Resultados y discusión: Homopolimerización

reproducibilidad y fiabilidad de los resultados con el fin de optimizar las condiciones en cada experiencia.

En el caso de la cuantificación de los grupos finales mayoritarios, los resultados se expresaron en tantos por ciento de cadenas terminadas en el extremo considerado. Para ello se relacionaron con los pesos moleculares promedio en número, calculados por SEC, por lo que hay que tener en cuenta que dichos resultados están sujetos a la imprecisión en la determinación de éstos.

En el análisis de los grupos finales se consideraron también las terminaciones halogenadas, cuya cuantificación se ha descrito a lo largo del apartado de homopolimerización en el capítulo de resultados y discusión.

En aquellos casos en los que existen referencias bibliográficas para polímeros similares obtenidos con el mismo sistema iniciador, se observaron buenas concordancias entre el orden de los valores descritos y el de los calculados en nuestro caso. Hay que destacar sin embargo, que los valores citados en la literatura corresponden a muestras de polímero aisladas, sin que existan estudios sistemáticos que relacionen la tacticidad y el porcentaje de grupos finales con la composición del sistema iniciador.

1. - DETERMINACION DE LA TACTICIDAD DE LA CADENA.

El grado de tacticidad de las distintas muestras de PFGE soluble e insoluble, se determinó a partir de la cuantificación de las señales de RMN de ^{13}C correspondientes al carbono metilénico y metínico de la cadena polimérica. El cálculo de las áreas de las distintas diadas y triadas se efectuó por integración directa de dichas señales en espectros registrados en condiciones cuantitativas.

La delimitación de cada uno de los picos se realizó de forma cualitativa aplicando criterios de simetrización y considerando como línea de separación entre

dos señales parcialmente superpuestas, la perpendicular al punto de intersección de los mismos. Este último criterio parece una buena aproximación, teniendo en cuenta la aceptable resolución de las señales y la concordancia de los resultados obtenidos con los descritos por otros autores mediante deconvolución de las señales.

El grado de tacticidad, expresado en tanto por ciento de diadas isotácticas, se calculó separadamente a partir de la integración de las señales del carbono metínico (i, h, s) y de las del metileno (I, S) (**figura 71**) obteniéndose valores concordantes en todos los casos.

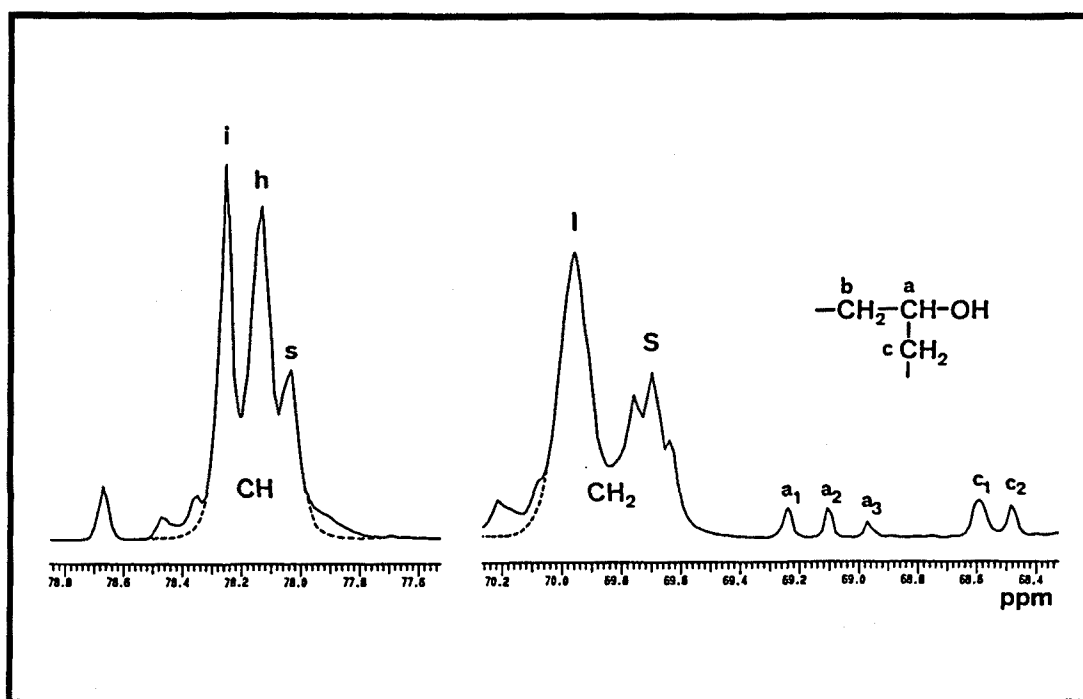


Figura 71.- Relación de las señales del espectro de RMN de ^{13}C , utilizadas en el cálculo del grado de tacticidad del PFGE soluble.

En la siguiente tabla se recogen los valores obtenidos para las distintas muestras de la fracción soluble del PFGE analizadas:

Resultados y discusión: Homopolimerización

Exp.	Sistema iniciador	área en % (1)					% de diadas isotácticas (2) (± 1%)
		metino			metileno		
		i	h	s	I	S	
1	AIP/ZnCl ₂ Zn/Al = 0.2 a 1.2	36.8	42.2	21.1	58.3	41.7	58.0
2	AIP/ZnBr ₂ Zn/Al = 0.5	35.5	44.9	19.5	59.7	40.3	58.8
3	AIP/ZnI ₂ Zn/Al = 0.5	38.5	42.8	18.7	60.4	39.6	60.0
4	AIP/Zn(AcO) ₂ Zn/Al = 0.5	28.4	45.6	26.1	52.7	47.3	51.9
5	[(i-PrO) ₂ AlO] ₂ Zn Cat. Teyssié (Zn/Al = 0.5)	31.9	45.5	22.9	55.5	44.5	55.1
6	AIP/ZnCl ₂ /H ₂ O Zn/Al = 0.5 H ₂ O/Al = 1.0	36.5	42.7	20.8	59.0	41.0	58.5
7	AIP/ZnCl ₂ Zn/Al = 0.5 Fracción de alto \bar{M}_n	43.9	37.2	18.2	63.2	36.8	63.0

(1) Valores promedio de varias experiencias.

(2) Valor promedio calculado a partir del carbono metínico (i + 1/2 h) y del metilénico (I)

Anexo II : Cuantificación por RMN

De los resultados obtenidos se desprende que en todos los casos la fracción soluble del PFGE no es completamente atáctica sino que posee un ligero predominio de diadas isotácticas.

Una observación importante que se deduce de la primera experiencia (exp 1), es que la tacticidad del polímero no depende en absoluto de la relación Zn/Al, lo que indica que la estructura y composición del complejo iniciador es en todos los casos la misma. Este comportamiento implica que la proporción de cloruro de cinc presente en el medio de reacción, afecta al número de especies activas formadas y por lo tanto a la velocidad de polimerización y al grado de conversión final, pero no a la estructura del polímero.

El hecho de que el porcentaje de diadas isotácticas sea superior al 50%, puede relacionarse con el mayor grado de tacticidad de las fracciones de elevado peso molecular dentro de la distribución del polímero. Esta teoría está apoyada por el hecho de que una muestra del mismo, que ha sido fraccionada varias veces y que posee un mayor peso molecular ($\bar{M}_n \sim 5.500$), contiene también un mayor porcentaje de diadas isotácticas (exp. 7).

Tampoco parece que la presencia de agua en el medio de reacción afecte a la composición del complejo iniciador, ya que el polímero obtenido posee un grado de tacticidad semejante (exp. 6). Es por ello que puede pensarse que el agua actúa solamente modificando los mecanismos de polimerización competitivos y por lo tanto variando el grado de conversión final de las distintas fracciones.

Si se comparan las experiencias en las que se utilizan los distintos halogenuros y el acetato de cinc (exp. 1, 2, 3 y 4), se puede comprobar que la tacticidad del polímero prácticamente no varía en función del tipo de haluro utilizado a pesar de que su capacidad coordinadora como ácido de Lewis disminuye del cloruro al yoduro y que sus requerimientos estéricos lo hacen en el orden inverso.

Contrariamente, en el caso del acetato de cinc, el polímero obtenido es prácticamente atáctico, lo cual sí puede relacionarse con el hecho de que este compuesto es un ácido de Lewis extremadamente débil debido a que se encuentra coordinado con los propios oxígenos de los dos grupos acetato.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Utilizando el mismo procedimiento empleado para las fracciones solubles, también se llevaron a cabo algunas cuantificaciones con las fracciones insolubles. En este caso los espectros fueron realizados en estado gel en tetracloroetano-d₂ y no se calcularon los respectivos tiempos de relajación por lo que no pueden asegurarse las condiciones de cuantitividad. Sin embargo, considerando que se comparan carbonos de la misma naturaleza, no parece que el error cometido pueda ser considerable.

Los resultados obtenidos para las fracciones insolubles se recogen en la tabla siguiente:

Exp.	Sistema iniciador	área en % (1)					% de diadas isotácticas (± 1%)
		metino			metileno		
		i	h	s	I	S	
8	AIP/ZnCl ₂ mon/inic. 100/1 Zn/Al = 0.5	65.0	21.9	14.2	77.7	22.3	78.2
9	AIP/ZnCl ₂ mon/inic. 200/1 Zn/Al = 0.5	69.2	20.2	10.5	81.4	18.6	80.4
10	[(i-PrO) ₂ AlO] ₂ Zn Cat. Teyssié (Zn/Al = 0.5)	58.5	27.2	14.3	73.6	26.4	72.8

(1) Valores promedios de varias experiencias.

El análisis de los resultados obtenidos permite confirmar que la fracción insoluble es fundamentalmente isotáctica, encontrándose un grado de tacticidad semejante al descrito por Jedlinski^{81,83} para el poli(óxido de propileno) y el poli(p-clorofenilglidileter) preparados con este mismo sistema iniciador (exp. 8 y 9).

En el caso del catalizador de Teyssié, utilizado como modelo, la tacticidad de los polímeros obtenidos fue algo inferior, tanto para la fracción soluble (exp. 5 en la tabla anterior) como para la insoluble (exp. 10). Este distinto comportamiento puede atribuirse a la elevada velocidad de polimerización observada con este sistema iniciador, que sin duda debe repercutir en una menor selectividad del proceso de polimerización.

Finalmente, en el caso de la fracción soluble del PFGE, cabe destacar que las señales del espectro de RMN de ¹³C correspondientes al carbono metínico y al metilénico de la ramificación de la unidad final hidroxilada (a₁, a₂, a₃ y c₁, c₂ en el espectro de la **figura 71**), guardan una relación de áreas a partir de la cual se deduce un contenido de diadas isotácticas de ~ 60%, valor concordante con los obtenidos anteriormente a partir de las señales de los carbonos de la cadena.

2. - DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE GRUPOS HIDROXILO.

El contenido de extremos de cadena con grupos hidroxilo se determinó mediante dos procedimientos distintos:

- a) De forma absoluta, por integración de los espectros de RMN de ¹⁹F de los derivados del polímero con la hexafluoroacetona (HFA).
- b) De forma relativa, por integración de los espectros de RMN de ¹H del derivado del polímero con TAI.

En el caso de la cuantificación por RMN de ¹⁹F, ésta se realizó, comparando por integración, la magnitud de las señales debidas al aducto hemiacetalico entre el polímero y la HFA (pág.117-118) y la correspondiente al aducto formado con la dimetilglioxima. Este último compuesto, que forma un complejo de estequiometría 2HFA-DMG, actúa de patrón interno y permite, conociendo la

Resultados y discusión: Homopolimerización

cantidad de hidroxilos presentes en la sustancia de referencia, calcular directamente la proporción de los mismos en una cantidad determinada de polímero.

Los resultados se pueden expresar en gramos de polímero por equivalente OH y se calculan aplicando la relación entre las integraciones tal como sigue:

$$\text{Eq (OH)} = \text{Pm}_{\text{DMG}} \times \frac{\text{M}_{\text{polímero}}}{\text{M}_{\text{DMG}}} \times \frac{1/2 \text{ I}_{\text{DMG}}}{\text{I}_{\text{polímero}}}$$

Donde M es la cantidad exacta de polímero y de DMG introducida en el tubo de resonancia e I es la magnitud de la integración de las señales que resultan. Pm_{DMG} es el peso molecular del patrón.

La precisión de esta técnica de cuantificación se determinó previamente analizando el contenido de hidroxilo de diversas muestras de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) comerciales, cuyo índice de hidroxilo era conocido. Los valores obtenidos en todos los casos no diferían más de un 2% de los valores especificados para las muestras y determinados por métodos químicos.

También se determinó el índice de hidroxilo de una muestra de PFGE obtenido con KOH como iniciador, la cual, comprobada la inexistencia de terminaciones insaturadas, puede considerarse que posee un grado de funcionalidad cercano a 2. En esta experiencia los pesos moleculares del polímero, calculados a partir de su contenido en OH, resultaron aproximadamente un 5 a 10% inferiores a los encontrados por cromatografía de exclusión para la misma muestra, lo cual podría indicar que dichos pesos moleculares promedio, posiblemente exceden a los reales en esa proporción.

Esta observación concuerda con los resultados que se obtienen cuando se calculan los pesos moleculares del polímero a partir de la comparación de las áreas de los carbonos de las unidades finales hidroxílicas y las de los carbonos de la cadena polimérica, en el correspondiente espectro de RMN ¹³C.

Anexo II : Cuantificación por RMN

En la siguiente figura (**figura 72**) se representan las distintas magnitudes en el espectro de RMN de ^{19}F de la mezcla polímero/DMG/HFA, utilizada para la cuantificación:

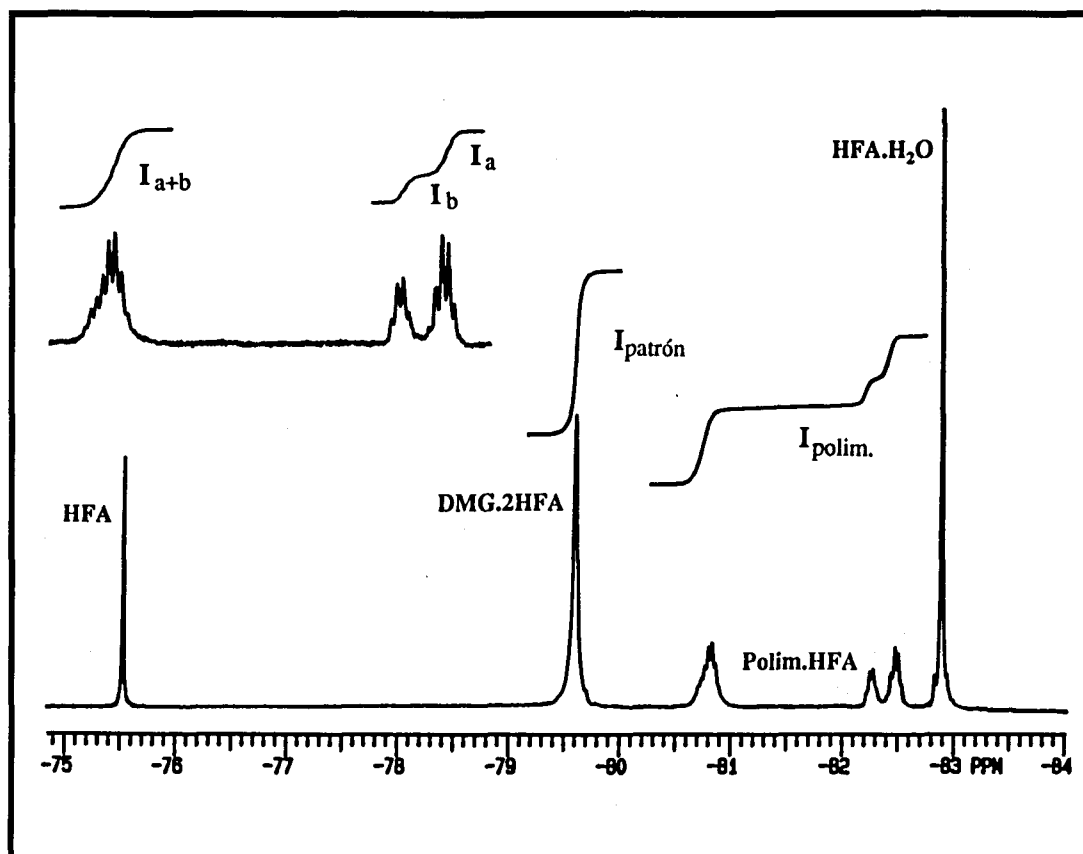


Figura 72. - Espectro de RMN de ^{19}F de los aductos HFA-polímero y 2HFA-DMG donde se recogen las distintas integraciones utilizadas en la cuantificación.

Hay que destacar que, como se ha mencionado anteriormente (pág. 118), las señales del espectro del derivado fluorado manifiestan también la tacticidad del polímero y que a través de la relación entre las intensidades I_a y I_b se obtienen

Resultados y discusión: Homopolimerización

valores de la misma concordantes con los calculados anteriormente a partir de la cuantificación por RMN de ^{13}C (pág. 188).

La cuantificación del contenido de grupos hidroxilo por RMN de ^1H se realizó comparando en el espectro del derivado del polímero con TAI (págs. 97-101), el área de la señal correspondiente al protón metínico del extremo de cadena con OH, y el área del resto de los protones de la cadena (**figura 73**).

Esta relación de áreas por integración, indica la proporción relativa de grupos OH, pero no permite calcular directamente su contenido si no se conoce el peso molecular del polímero mediante otras técnicas. Es por esta razón, que los resultados se expresaron en porcentaje de moléculas terminadas en OH tomando como base los pesos moleculares promedios en número, hallados por cromatografía de exclusión (SEC).

Los distintos cálculos se realizaron aplicando la siguiente relación:

$$\% \text{ cadenas con OH} = \frac{\bar{M}_{n\text{SEC}}}{P_{m\text{FGE}}} \times \frac{I_{\text{CH-OH(TAI)}}}{1/5 I_{\text{polim.}} + I_{\text{CH-OH(TAI)}}} \times 100$$

Donde:

$\bar{M}_{n\text{SEC}}$ es el peso molecular promedio en número calculado por SEC.

$P_{m\text{FGE}}$ es el peso molecular de la molécula de monómero.

I son las distintas áreas medidas por integración en el espectro de RMN de ^1H .

Los resultados obtenidos, que se recogen en la tabla siguiente, muestran una buena concordancia entre los valores calculados por ambos métodos. En todos los casos puede verse que aproximadamente el 85-90% de las moléculas están

Anexo II : Cuantificación por RMN

terminadas en un grupo OH, lo que confirma las observaciones puestas de manifiesto al analizar los espectros de RMN, que indicaban que éste era el grupo final mayoritario.

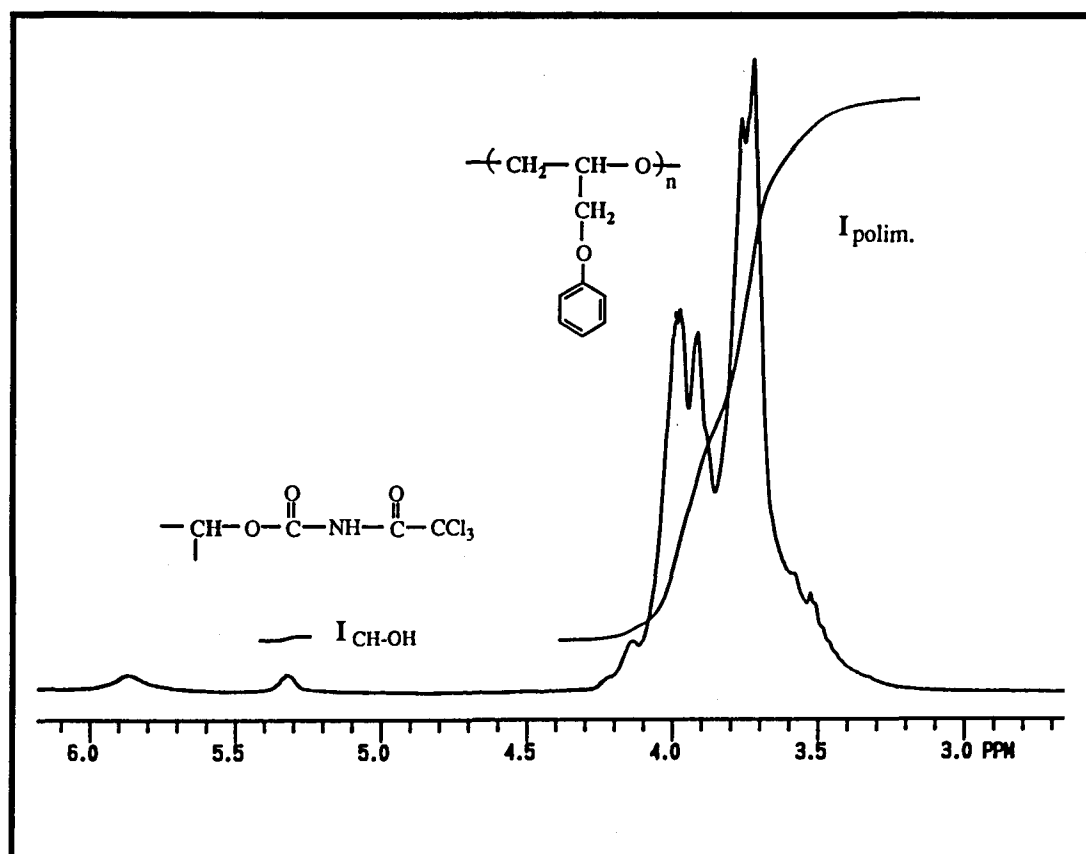


Figura 73. - Región del espectro de RMN de ¹H del derivado con TAI del polímero, donde se muestran las señales utilizadas para determinar la proporción relativa de grupos OH.

Hay que tener en cuenta que no se han detectado, en cantidades significativas, otros tipos de terminaciones sobre carbonos metínicos, por lo que la presencia de un 5-10% de moléculas sin grupos finales OH puede deberse a la existencia de un pequeño porcentaje de cadenas cíclicas.

Resultados y discusión: Homopolimerización.

	Sistema iniciador AIP/ZnCl ₂	\bar{M}_n (SEC)	Determinación por RMN de ¹⁹ F		Determinación por RMN de ¹ H	
			Eq(OH)	% cade.OH	GP _{OH} (1)	% cade.OH
1	Zn/Al = 0.2	2560	2845	90.0	---	---
2	Zn/Al = 0.4	3050	3345	91.2	23.2	88.0
3	Zn/Al = 0.5	3200	3630	88.2	23.6	90.5
4	Zn/Al = 0.6	3260	3790	86.0	24.3	89.3
5	Zn/Al = 0.8	3400	3975	85.5	26.0	87.3
6	Zn/Al = 1.0	3450	4050	85.2	27.4	84.2
7	Zn/Al = 1.2	3300	3920	84.1	25.6	86.1
8	AIP/ZnBr ₂ Zn/Al = 0.5	2380	---	---	17.2	92.2
9	AIP/ZnI ₂ Zn/Al = 0.5	2120	---	---	17.9	88.7
10	AIP/ZnCl ₂ /H ₂ O Zn/Al = 0.5 H ₂ O/Al = 1.0	3180	---	---	22.64	93.6

(1) Grado de polimerización (número de unidades monoméricas) calculado considerando un extremo hidroxílico por cadena.

3. - DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE GRUPOS ISOPROPOXIDO.

El porcentaje de inicios de cadena con grupos isopropóxido se determinó por RMN de ^1H a partir de la relación entre los protones metílicos de dicho grupo y el resto de los protones de la cadena (figura 74).

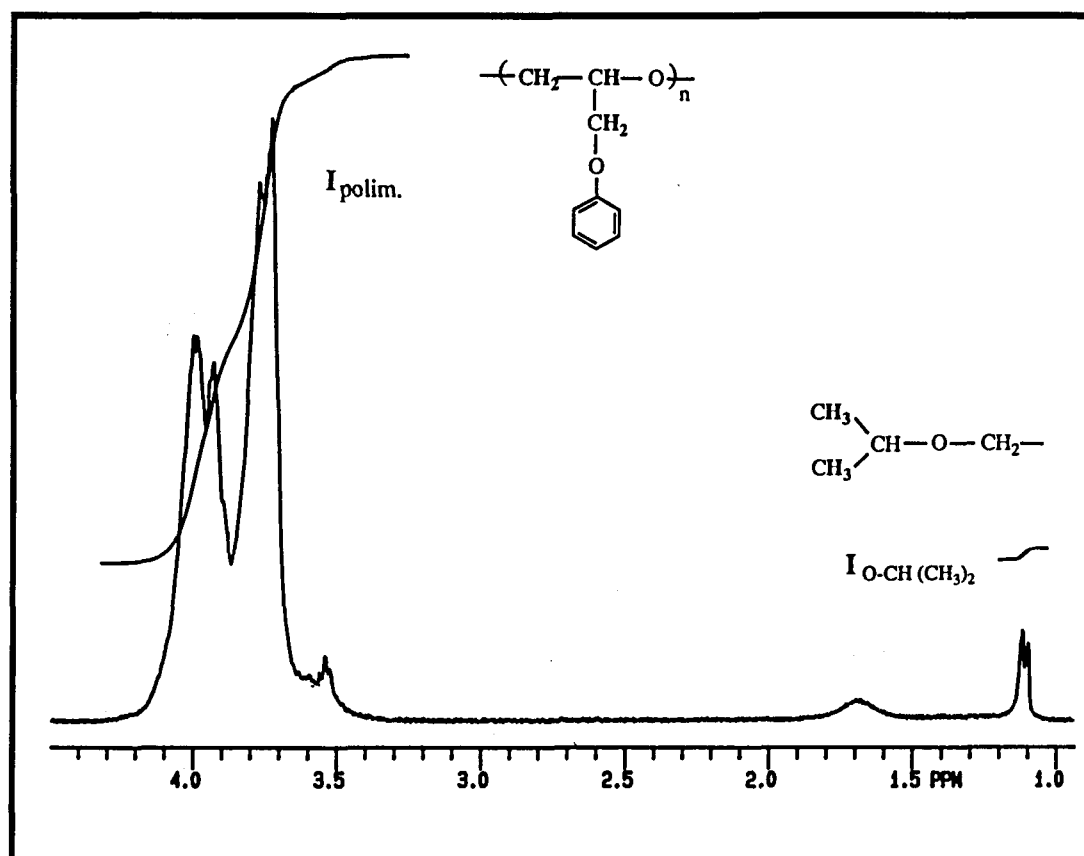


Figura 74. - Región del espectro de RMN de ^1H del PFGE soluble, donde se muestran las señales utilizadas para determinar la proporción relativa de grupos isopropóxido.

Resultados y discusión: Homopolimerización.

Como se ha establecido anteriormente por RMN de ¹H y de ¹³C (pág. 122-127), los grupos isopropóxido en la fracción soluble del PFGE están unidos mayoritariamente a un carbono metilénico, detectándose en el espectro de protón como un doble doblete a $\delta = 1.15$ ppm correspondiente a los dos grupos metilo.

El cálculo del porcentaje de cadenas iniciadas con grupos isopropóxido se realizó aplicando una relación similar a la utilizada en el caso de la determinación de los grupos OH.

Los resultados obtenidos para distintas muestras de PFGE soluble, se recogen en la siguiente tabla:

Exp.	Sistema iniciador AIP/ZnCl ₂	\bar{M}_n	Determinación por RMN de ¹ H	
		(SEC)	DP _{O-iPr}	% cadenas. O-iPr
1	Zn/Al = 0.2	2560	43.3	39.4
2	Zn/Al = 0.4	3050	46.2	44.0
3	Zn/Al = 0.5	3200	41.3	51.7
4	Zn/Al = 0.6	3260	43.7	49.7
5	Zn/Al = 0.8	3400	46.8	48.4
6	Zn/Al = 1.0	3450	52.3	44.0
7	Zn/Al = 1.2	3300	60.7	35.1

Continúa.

Anexo II : Cuantificación por RMN

Continuación de la tabla anterior:

Exp.	Sistema iniciador	\overline{M}_n	Determinación por RMN de ^1H	
		(SEC)	DP _{O-iPr}	% cadenas. O-iPr
8	AIP/ZnBr ₂ Zn/Al = 0.5	2380	61.1	46.1
9	AIP/ZnI ₂ Zn/Al = 0.5	2120	47.4	23.8
10	AIP/ZnCl ₂ /H ₂ O Zn/Al = 0.5 H ₂ O/Al = 1.0	3180	49.6	42.6

A partir de los resultados obtenidos se deduce que, el grupo isopropóxido constituye la especie iniciadora solamente en un 50% de las cadenas como máximo, lo cual indica que parece existir otra especie capaz de actuar como iniciador y que posiblemente esté relacionada con la presencia de los grupos halometileno puestos de manifiesto en el análisis de los correspondientes espectros de RMN de ^{13}C . Esta suposición parece concordar con el hecho de que, a partir de la relación Zn/Al = 0.5 el porcentaje de cadenas iniciadas con grupos isopropóxido disminuye a medida que aumenta la concentración de cloruro de cinc, que actuaría de forma competitiva.

El bajo contenido de grupos isopropóxido para relaciones Zn/Al inferiores a 0.5 podría relacionarse con la presencia de estructuras cíclicas de bajo peso molecular originadas por un mecanismo de reacción en que el AIP actuaría como iniciador catiónico. Esta hipótesis puede confirmarse analizando los espectros de RMN ^1H y ^{13}C de una muestra de PFGE obtenido con AIP como iniciador y de peso molecular promedio comparable al de la fracción de bajo peso molecular en el polímero amorfo

Resultados y discusión: Homopolimerización

En éstos se puede comprobar, que la intensidad de las señales correspondientes al grupo isopropóxido, es muy inferior a la que cabría esperar si todas las cadenas estuvieran iniciadas por dicho grupo.

El estudio de las señales del espectro de este PFGE de caracter irregular pone de manifiesto que, el porcentaje de grupos isopropóxido es notablemente inferior al de cadenas e inferior en todo caso al de grupos OH, evidenciando la existencia de estructuras cíclicas y de otros tipos de inicios de cadena, como pueden ser los que contienen grupos halogenados.

4. - CONTENIDO EN GRUPOS HALOGENADOS.

La cuantificación de los grupos halogenados identificados por RMN de ^{13}C no pudo realizarse utilizando esta técnica debido a la pequeña intensidad de las señales y al hecho de que, puesto que no se han determinado sus tiempos de relajación, no puede asegurarse el carácter cuantitativo de las mismas. Sin embargo, si se pudo determinar de forma cualitativa que en todos los casos la señal del carbono metínico unido a cloro no representaba más de un 20% de los extremos halogenados, siendo en la mayoría de los casos inferior al 10%.

5. - DETERMINACION DEL CONTENIDO DE UNIONES IRREGULARES.

El grado de regularidad de las muestras de PFGE soluble, se determinó relacionando el área de las señales correspondientes a los carbonos metilénicos de las triadas irregulares, [001 + 011] y [010 + 101], con la de la triada regular [000 + 111] (figura 75). La asignación de las distintas triadas se ha realizado en el correspondiente apartado del capítulo de caracterización por RMN (pág. 149). El área de la triada irregular [100 + 110] no pudo determinarse por encontrarse superpuesta a otras señales en todos los casos.

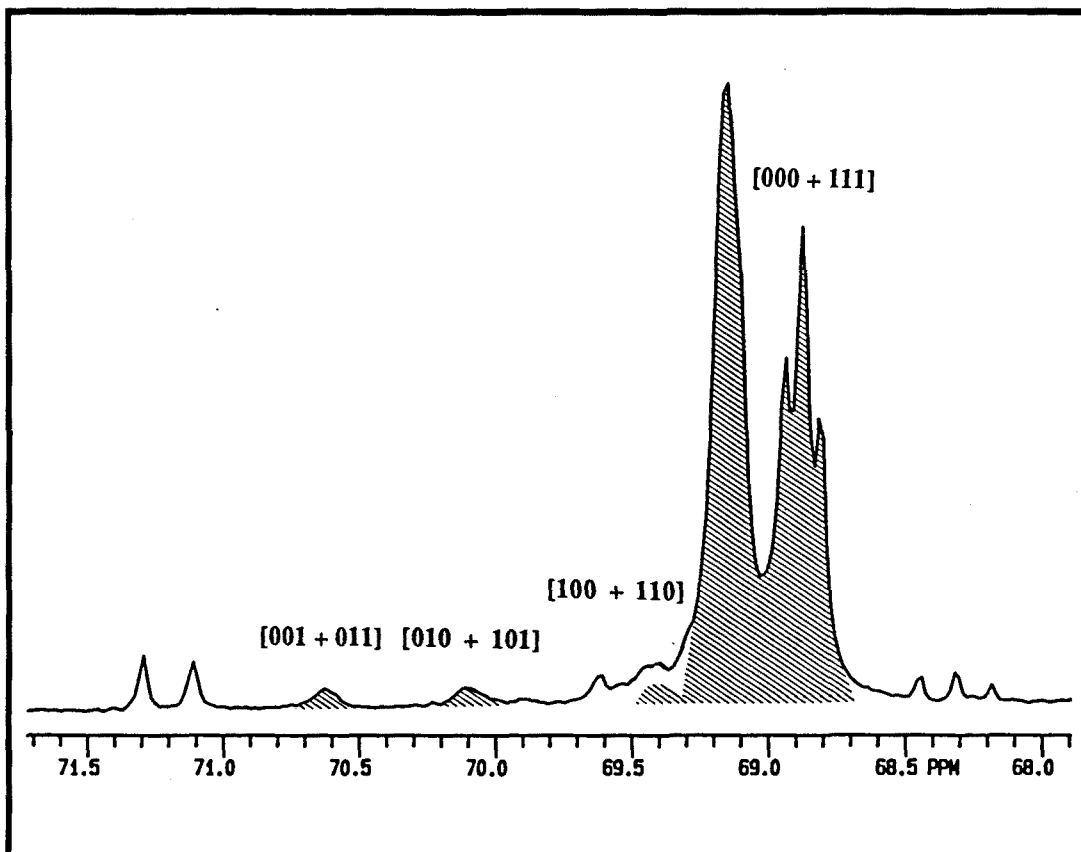


Figura 75. - Región del espectro de RMN de ^{13}C del PFGE soluble, donde se muestran las señales empleadas para determinar el grado de regularidad.

Puesto que para polímeros muy regulares ($P\alpha/\beta > 0.95$, $P\beta/\alpha < 0.1$) el porcentaje de triadas [010 + 101] es del mismo orden que el de las triadas [001 + 011] y [100 + 110] (siguiendo un comportamiento cercano al descrito para el modelo estadístico de Bernouilli), en aquellos casos en los que no fue posible calcular directamente el área de alguna de las triadas (por ejemplo la [100 + 110]), se realizó la aproximación de asignarle el mismo porcentaje de área que el calculado para las señales que presentaban buena resolución. Los resultados obtenidos por este procedimiento, que se recogen en la tabla siguiente, mostraron que la $P\alpha/\beta$ calculada era superior a 0.97, indicando que dicha aproximación realizada era asumible en todos los casos.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Exp.	Sistema iniciador AIP/Zn/Cl ₂ y otros	Porcentaje calculado de triadas		% de apertura β	% de uniones irregulares
		[000+111]	[001+011] [010+101]		
1	Zn/Al = 0.2	90.6	3.1	96.6	6.7
2	Zn/Al = 0.4	94.4	1.9	98.1	3.8
3	Zn/Al = 0.5	95.9	1.4	98.6	2.8
4	Zn/Al = 0.6	96.2	1.2	98.7	2.6
5	Zn/Al = 0.8	96.8	1.1	98.9	2.2
6	Zn/Al = 1.0	96.8	1.1	98.9	2.2
7	Zn/Al = 1.2	96.8	1.2	98.9	2.3
8	AIP/ZnBr ₂ Zn/Al = 0.5	95.6	1.5	98.5	3.0
9	AIP/ZnI ₂ Zn/Al = 0.5	94.7	1.7	98.2	3.5
10	AIP/Zn(AcO) ₂ Zn/Al = 0.5	90.6	3.1	96.6	6.7
11	AIP/ZnCl ₂ /H ₂ O H ₂ O/Al = 1.0 Zn/Al = 0.5	95.9	1.4	98.6	2.8
12	Cat. Teyssié	96.0	1.3	98.7	2.6

Anexo II : Cuantificación por RMN

Los resultados obtenidos muestran que en la mayoría de los casos el polímero posee un grado de regularidad superior al 98%, demostrándose así la elevada regioselectividad del sistema iniciador utilizado.

Cuando se compara el grado de regularidad de los polímeros obtenidos con distintas relaciones Zn/Al (exp. 1 a 7), se puede comprobar que va aumentando rápidamente al aumentar la proporción de cloruro de cinc y que a partir de la relación $\text{Zn/Al} = 0.5 \sim 0.6$ se mantiene prácticamente constante. Este comportamiento, al igual que en el caso de los grupos finales isopropóxido, puede atribuirse a la elevada proporción de cadenas de bajo peso molecular de los polímeros obtenidos con relaciones $\text{Zn/Al} < 0.5$. Estas fracciones de bajo peso molecular parecen ser originadas fundamentalmente por un mecanismo catiónico, promovido por el exceso de AIP presente en el medio.

Cuando se comparan los resultados de las experiencias 3 y 8 a 10, se puede comprobar que en este caso sí se observa una disminución gradual del grado de regularidad a medida que disminuye la capacidad coordinativa del compuesto de cinc utilizado. La presencia de agua en el medio de polimerización, por el contrario no parece afectar al grado de regularidad del polímero y lo mismo puede decirse para el caso del catalizador de Teyssié.

Es de destacar, que el porcentaje de uniones irregulares observado en nuestros polímeros es marcadamente inferior al descrito por Jedlinski para el caso del poli(p-clorofenilglicidiléter) obtenido con el mismo sistema iniciador⁸⁴. Esta diferencia podría estar relacionada con el tipo de disolvente utilizado en la polimerización. En las polimerizaciones realizadas por Jedlinski y col., el disolvente usualmente empleado es el o-diclorobenceno, un disolvente de escaso poder de coordinación, mientras que en nuestro caso se utiliza un disolvente de tipo etéreo, que posee tres puentes éter en su estructura y que por lo tanto presenta un elevado poder de coordinación frente a complejos metálicos con deficiencia electrónica.

Esta capacidad de coordinación, puesta de manifiesto en la formación de un aducto estable con el cloruro de cinc, posibilita sin duda que el disolvente forme parte del complejo iniciador, aumentando su estabilidad y probablemente también el grado de requerimientos estéricos, resultando una mayor selectividad de ataque hacia la

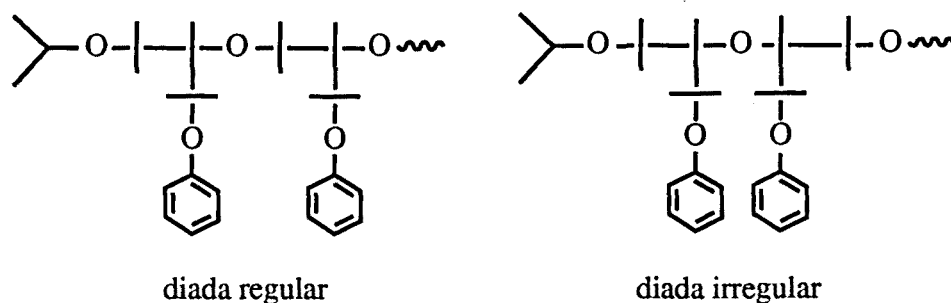
Resultados y discusión: Homopolimerización

posición menos sustituida del anillo oxiránico (apertura normal). En el caso de las fracciones insolubles del PFGE, la regioregularidad puede considerarse prácticamente del 100%, ya que en ningún caso se han detectado las señales correspondientes a las irregularidades.

Por último y puesto que se ha relacionado repetidamente la presencia de uniones irregulares con las fracciones de polímero de bajo peso molecular, se intentó llevar a cabo algún tipo de cuantificación de las mismas en las fracciones oligoméricas. En estos casos, las numerosas señales debidas a los grupos finales y su gran intensidad, imposibilitan poder calcular el área de las señales debidas a las irregularidades. Además, para bajos pesos moleculares la aplicación del modelo estadístico de Price¹⁸⁴ conduce a errores considerables, por lo que no puede utilizarse este método para llevar a cabo la cuantificación.

Puesto que de alguna manera la relación entre los porcentajes de apertura α y β se manifiesta también en la proporción de los grupos finales de cadena, se decidió realizar una estimación aproximada de éstos a partir de la intensidad relativa de las señales de los carbonos metílicos, correspondientes a las dos terminaciones isopropóxido (figura 76).

Hay que tener en cuenta, que la relación entre las dos intensidades nos indica el porcentaje aproximado de apertura α pero no el porcentaje de uniones irregulares. Cuando el número de éstas es pequeño ambos valores prácticamente coinciden, pero a medida que su porcentaje aumenta la proporción de irregularidades calculada por este método es inferior a la real, ya que la señal correspondiente al grupo isopropóxido de la diada "regular" incluye un porcentaje substancial de diada "irregular".



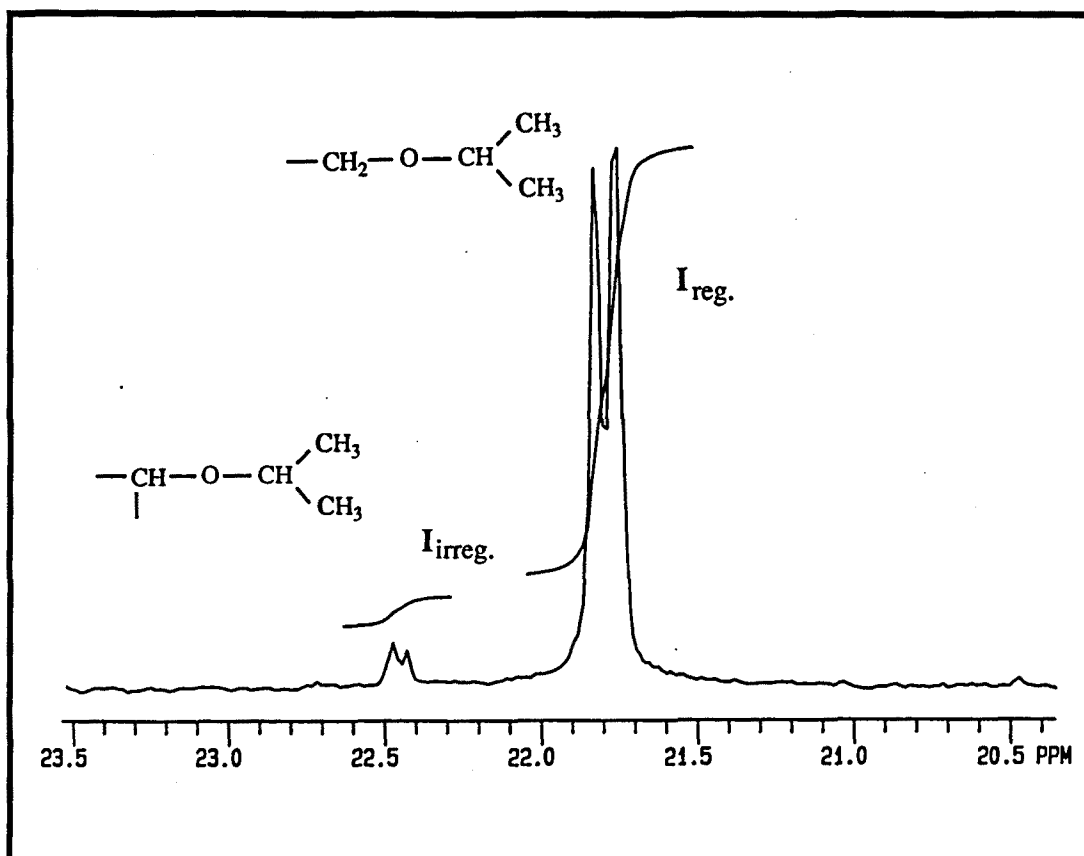


Figura 76. - Región del espectro de RMN de ¹³C de la fracción oligomérica del PFGE, donde se muestran las señales empleadas para determinar el grado de regularidad aproximado (exp. 3, pág. 206).

Los resultados obtenidos (exp. 1 a 7), que se recogen en la tabla siguiente, muestran la misma evolución con la relación Zn/Al, que la observada para el caso de las fracciones solubles, sin embargo en este caso el porcentaje de uniones irregulares observado es muy superior.

Estos resultados confirman definitivamente las teorías postuladas hasta ahora, en el sentido de que el grado de irregularidad aumenta en el sentido inverso en que lo hace el peso molecular del polímero, indicando que las especies de bajo \bar{M}_n se originan a través de iniciadores catiónicos.

Resultados y discusión: Homopolimerización.

Tampoco en este caso, parece que la presencia de agua como coiniciador (exp. 8) afecte a la regularidad de la fracción oligomérica.

Exp.	Sistema iniciador AIP/ZnCl ₂	Rel I_r / I_i	% de uniones irregulares
1	Zn/Al = 0.2	4.0	20.0
2	Zn/Al = 0.4	6.7	13.0
3	Zn/Al = 0.5	10.9	8.3
4	Zn/Al = 0.6	10.9	8.3
5	Zn/Al = 0.8	10.9	8.3
6	Zn/Al = 1.0	10.8	8.4
7	Zn/Al = 1.2	8.0	11.1
8	AIP/ZnCl ₂ /H ₂ O H ₂ O/Al = 1.0 Zn/Al = 0.5	11.0	8.2

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION
DEL FENILGLICIDILETER
CON EL SISTEMA AIP/ZnCl₂**

Memoria presentada por
Joan Carles Ronda i Bargalló
para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas

Tarragona, Febrero de 1993

CARACTERIZACION POR OTRAS TECNICAS

Tanto la fracción soluble del PFGE como la insoluble, pudieron ser caracterizadas por algunas de las técnicas habituales utilizadas para los materiales poliméricos. En el caso de la fracción insoluble, en la mayoría de los casos, su caracterización estuvo limitada por la escasa solubilidad manifestada en la mayoría de los disolventes. Sin embargo y a pesar de estas dificultades, se pudo caracterizar por viscosimetría, RMN de gel, análisis térmico y calorimétrico, pudiéndose realizar también algunos ensayos por cromatografía de exclusión.

Como ya se ha comentado anteriormente, las dos fracciones del PFGE presentaron propiedades marcadamente diferenciadas, que se manifestaron desde el punto de vista experimental sobre todo en su distinta solubilidad, propiedad que permitió la separación entre ambas.

La caracterización de estas fracciones por RMN debido a su complejidad y extensión se ha tratado en un capítulo aparte (ver caracterización por resonancia y anexos I y II del mismo capítulo) donde se recogen tanto la identificación de las distintas señales como su cuantificación, cuando ésta fue posible.

Los estudios realizados por RMN de ^{13}C demostraron, como característica más relevante, que la fracción soluble del PFGE estaba constituida por cadenas predominantemente regulares, con un 2 a 6% de uniones irregulares y que era de naturaleza fundamentalmente atáctica (50-58% de diadas isotácticas). Por el contrario la fracción insoluble del PFGE, estaba constituida por una secuencia totalmente regular de unidades monoméricas y poseía un elevado grado de tacticidad (~ 78-80 % de diadas isotácticas).

Resultados y discusión: Homopolimerización .

El hecho de que en esta última fracción no se detecten las señales correspondientes a los carbonos de los grupos finales de cadena, como sucede para el caso de la fracción soluble, indica que además de su distinta estructura, existen notables diferencias en sus pesos moleculares.

Estas diferencias pudieron ponerse de manifiesto al determinar sus respectivas viscosidades inherentes. Así, mientras que la viscosidad de la fracción soluble en acetona era de del orden de 0.1 g/dl⁻¹, la viscosidad inherente de las fracciones insolubles oscilaba entre 0.6 y 1.7 g/dl⁻¹, según la muestra.

La determinación aproximada de los pesos moleculares de las dos fracciones pudo realizarse también por cromatografía de exclusión (SEC)^{185,186} utilizando como disolventes el diclorometano en el caso de la fracción soluble y el 1,1,2,2-tetracloroetano en el de la insoluble.

En ambos casos se utilizaron como referencia patrones de poliestireno, por lo que los pesos moleculares resultantes deben considerarse únicamente como valores orientativos y de hecho, en el caso, de las fracciones solubles, se ha podido comprobar que estos valores diferían ligeramente de los determinados por análisis de los grupos finales por RMN.

Los resultados obtenidos, representados en la tabla siguiente junto a las viscosidades inherentes, muestran que existe una fuerte dependencia del peso molecular principalmente con la relación Zn/Al utilizada en el iniciador y que, en todos los casos, los pesos moleculares de la fracción insoluble son muy superiores a los de la soluble. También pudo observarse que la polidispersidad de las muestras era en general muy elevada oscilando entre valores de 5 y 12.

En el caso de la fracción insoluble, si se relacionan los pesos moleculares obtenidos por SEC con los valores de la viscosidad a través de la ecuación viscosimétrica^{101,187}, considerando las aproximaciones de que $\bar{M}_w \sim \bar{M}_v$ y que $\eta_{inh.} \sim \eta_{intr.}$, se observa que los resultados experimentales se ajustan para valores de las constantes de Mark-Houwink de $K \sim 5 \times 10^{-6}$ y $a \sim 0.98$.

$$[\eta] = K [M]^a$$

Caracterización por otras técnicas

Relación Zn/Al	Fracción soluble			Fracción insoluble		
	$\eta_{inh.}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\eta_{inh.}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$
0.2	0.12	2.56	0.35	1.61	24.12	3.66
0.4	0.13	3.05	0.38	1.31	---	---
0.5	0.15	3.20	0.35	1.13	18.43	2.78
0.6	0.14	3.26	0.32	1.04	---	---
0.8	0.12	3.40	0.27	0.85	12.60	2.08
1.0	0.12	3.45	0.25	0.65	---	---
1.2	0.11	3.30	0.20	0.56	10.00	1.29

De estos resultados empíricos, de valor aproximado, es de destacar que el factor exponencial a , es prácticamente uno. Esto indica que la fracción insoluble del PFGE se comporta en solución como una molécula lineal rígida cuya rotación y plegamiento está relativamente impedido^{188a}. Este comportamiento nos indica que para estos polímeros, los valores de los pesos moleculares estimados a partir de la viscosidad y del volumen hidrodinámico (por cromatografía de exclusión) pueden apartarse bastante de los reales dada la no idealidad de las soluciones. Esta característica puede explicar la gran tendencia observada en las moléculas en solución para, con el tiempo, reagruparse y precipitar del medio.

Las diferencias estructurales entre las fracciones del PFGE se manifestaron también en su distinta densidad. Así mientras que el polímero atáctico posee una densidad de $\sim 1.20 \text{ g/cm}^3$, en el caso del polímero isotáctico ésta es de 1.28-1.30 g/cm^3 . Estos valores, que concuerdan con los descritos en la literatura^{189,190a}, indican que en el caso de la fracción isotáctica el empaquetamiento de las moléculas

Resultados y discusión: Homopolimerización .

de polímero es mucho más compacto, comportamiento característico de los polímeros cristalinos^{190b}.

El carácter cristalino de las fracciones insolubles se puso de manifiesto por difracción de Rayos X del polímero en polvo. Como puede verse en la **figura 77**, en el difractograma del polímero insoluble pueden detectarse no menos de 11 picos bien definidos, en el intervalo de 2Θ entre 10 y 45° , cuyos valores corresponden adecuadamente con los descritos por Price⁴⁵ para el mismo polímero.

A su vez, la fracción soluble del PFGE también presentó bandas de difracción de menor intensidad que las de la fracción insoluble y que deben de relacionarse con su elevada regioregularidad.

En el caso de la fracción insoluble, los picos que presentan una mayor intensidad (4, 5, 6 y 7) corresponden a espaciados comprendidos entre 3.9 y 4.6 Å, siendo el de mayor intensidad relativa el 7 ($d = 3.9$ Å). Este pico puede observarse en algunos poliéteres de carácter isotáctico donde también corresponde a la señal de máxima intensidad¹⁸.

La fracción soluble se caracteriza por una banda de difracción muy ancha (zona sombreada) que presenta una serie de picos poco intensos, de los cuales algunos coinciden con los de la fracción insoluble (3, 4 y 5) y otros no (1', 2', 3' y 4'). La señal 5 ($d = 4.6$ Å) es la más importante y parece el producto de la composición de un pico agudo y de la señal característica de las zonas amorfas que suele ser ancha y de intensidad relativamente baja^{190c}. El hecho de esta señal aparezca en el espectro de difracción de la fracción insoluble indica que ésta se trata de un polímero semicristalino donde existen importantes regiones de carácter amorfo^{190c,191}.

La presencia de algunos picos de difracción agudos en la fracción amorfa puede atribuirse a la existencia de fracciones moleculares con un elevado grado de orden, que podrían corresponder a las cadenas de mayor tacticidad y peso molecular. En todo caso, el hecho de que se detecten señales de difracción, tanto en la fracción soluble como en la insoluble indica que este polímero posee una gran tendencia a ordenarse estructuralmente, aptitud ésta sin duda relacionada con la elevada regularidad de las cadenas y en el caso de la fracción insoluble, con el elevado grado

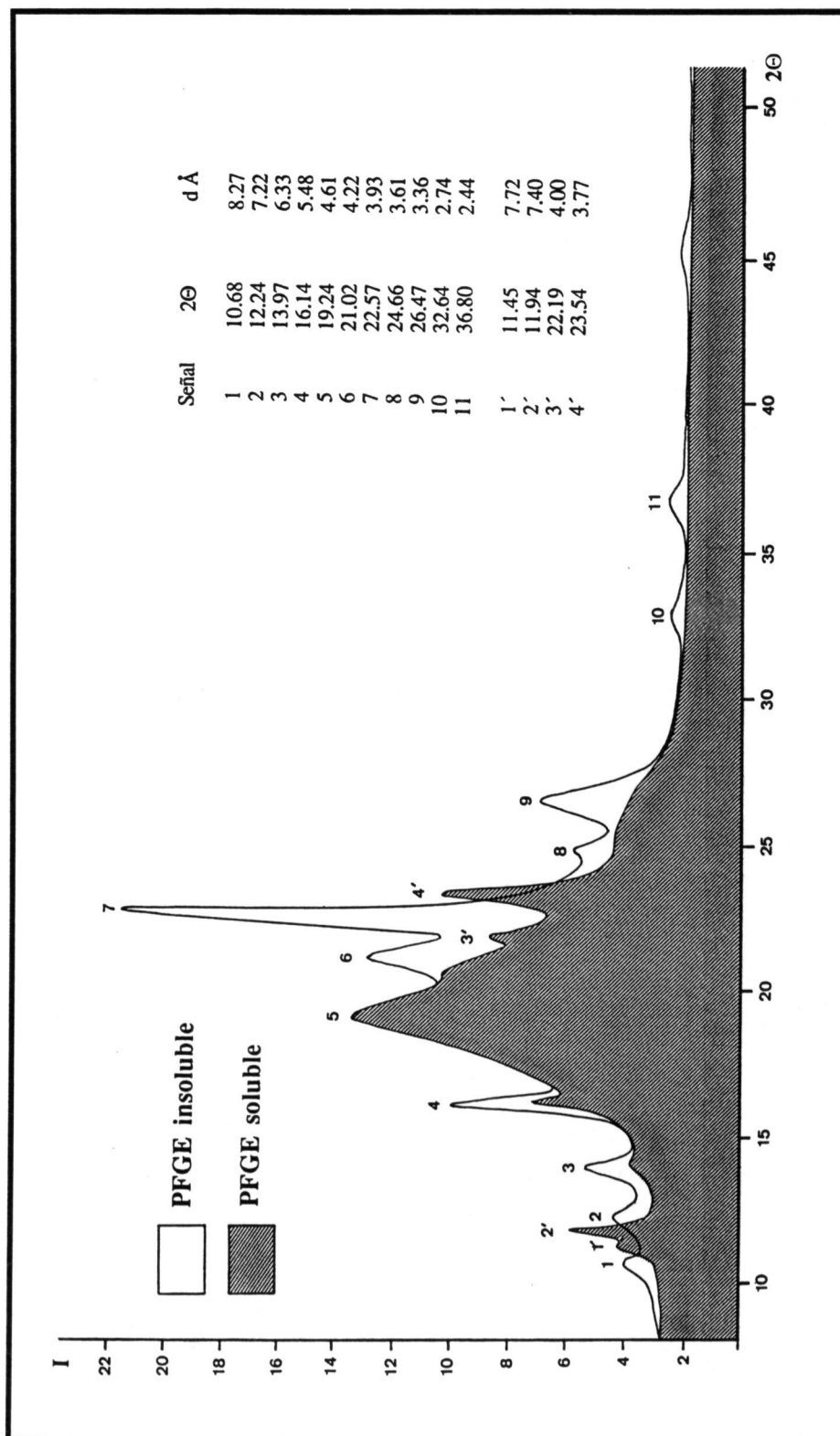


Figura 77 - Espectro de difracción de rayos X de las fracciones soluble e insoluble del PFGE.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

de isotacticidad¹⁹². Esta tendencia a la cristalización de las cadenas de PFGE, ha sido puesta de manifiesto por Y. Takada¹⁹³ al preparar cristales simples para el caso de diferentes oligómeros.

Es de destacar que, todas las muestras de PFGE insoluble para las que se realizó el correspondiente difractograma, presentaron las mismas señales, si bien, con distinta intensidad relativa en función de su grado de cristalinidad.

Característicamente, los cristales formados por largas cadenas de polímero dan un menor número de difracciones que los correspondientes monocristales y consecuentemente la información suministrada es limitada y de baja calidad¹⁹⁴. Esto es consecuencia del pequeño tamaño de los cristalitos y de la presencia de orientaciones imperfectas, defectos estructurales y porciones de polímero no cristalino. Es por esta razón, que la determinación de los distintos parámetros cristalinos a partir de los resultados obtenidos resultaría compleja, sobre todo por la insuficiencia de los mismos. De hecho, en la literatura, solamente se puede encontrar una buena determinación de la estructura cristalina para el caso de poli(óxido de propileno) isotáctico, que es el poliéter más extensamente estudiado¹⁹⁵.

Puesto que la distinta disposición estructural puede afectar a los modos de vibración de la cadena, también se llevó a cabo un análisis por espectroscopía infrarroja de las distintas muestras de PFGE.

El espectro de la fracción soluble del PFGE, mostrado en la **figura 78**, presenta una serie de bandas que pueden asignarse a los modos de vibración de la estructura de la unidad repetitiva^{180,196} y que coinciden con las descritas en la literatura⁴⁵.

Exceptuando las bandas características del anillo aromático y la señal a 1247 cm⁻¹ que puede asignarse a la vibración de tensión asimétrica del enlace C-O-Ar¹⁸⁰, el resto de las señales presentan una gran similitud con las descritas para el caso del poli(óxido de propileno)^{14,26} (con la ausencia evidente de las señales del grupo metilo), polímero que ha sido ampliamente estudiado. Puesto que la estructura de la zona alifática es básicamente la misma, pueden considerarse como válidas la mayoría de las asignaciones realizadas en el caso de dicho polímero¹⁹⁶. Cuando se compararon los espectros de la fracción soluble con los de la oligomérica, no se

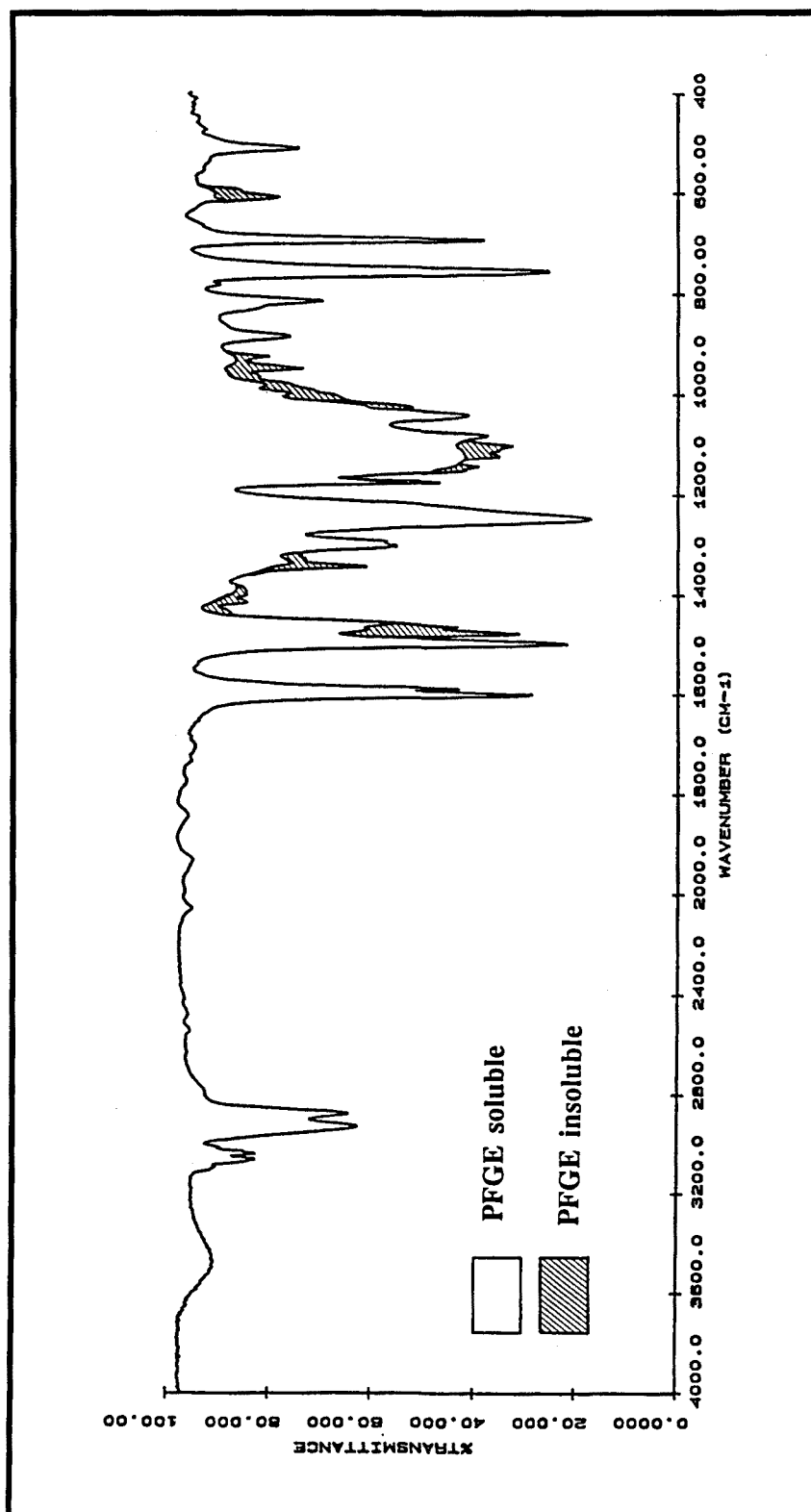


Figura 78 - Espectros de infrarrojo de las fracciones soluble e insoluble del PFGE realizados en pastilla de KBr.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

observaron variaciones ni en la intensidad de las bandas ni en su posición. Tampoco pudieron detectarse diferencias cuando se compararon los espectros correspondientes a muestras de PFGE obtenidas con diversos iniciadores (tanto aniónicos como catiónicos) y que poseían grados de regularidad variables. Esto parece indicar que no existen modos de vibración característicos de las uniones irregulares o que debido a su débil intensidad éstos no son detectables.

Por otra parte, a excepción de la señales de tensión del enlace C-O y las de flexión del O-H de los grupos finales hidroxilo¹⁸⁰, tampoco pudieron detectarse señales asignables inequívocamente a otros grupos finales, debido principalmente a la pequeña proporción en la que éstos están presentes. Un aspecto importante a destacar, es que al contrario de lo descrito por algunos autores^{44,116,136}, salvo en el caso de los polímeros obtenido con K (t-BuO) y con iniciadores catiónicos (ver págs. 175, 177-178), no se observaron señales en la zona de 1640 a 1740 cm⁻¹, que indicarían la presencia de insaturaciones o grupos carbonilo¹⁸⁰, por lo que puede concluirse la ausencia de ambos.

Cuando se registró el espectro correspondiente a la fracción insoluble del PFGE, en todas las muestras se pudieron detectar una serie de diferencias que se han representado en la **figura 78** en sombreado. En la mayoría de los casos se trata de señales que aumentan considerablemente su intensidad, pero existen otras, a 1402, 981 y 938 cm⁻¹, que no aparecían en los espectros de las fracciones solubles.

La ordenación de polímeros de elevado grado de regularidad en zonas cristalinas, origina una serie de bandas características que no aparecen en los correspondientes polímeros fundidos o de baja regularidad. Estas bandas son debidas a efectos como el acoplamiento de modos de vibración, variaciones en las conformaciones predominantes, variaciones en la distribución electrónica y la naturaleza de los grupos vecinos, etc^{190 d}. La aparición de estos fenómenos determina la presencia de dos tipos de bandas, las de "grupo" o "regularidad", originadas por el acoplamiento intramolecular entre grupos de vibraciones idénticas en unidades monoméricas adyacentes y las bandas de "cristalinidad", originadas por el acoplamiento intermolecular entre cadenas adyacentes del retículo cristalino. Aunque estas últimas aparecen frecuentemente como señales nuevas, la distinción entre los dos tipos de bandas es generalmente difícil y precisa de otros estudios

complementarios, ya que aunque todas las bandas de cristalinidad son también bandas de regularidad, lo contrario no es necesariamente cierto^{190 d}.

Por último, se llevó a cabo la caracterización de las distintas muestras de PFGE mediante técnicas calorimétricas^{144c,197,198}, principalmente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las curvas de DSC para las dos fracciones del PFGE se muestran en la **figura 79**.

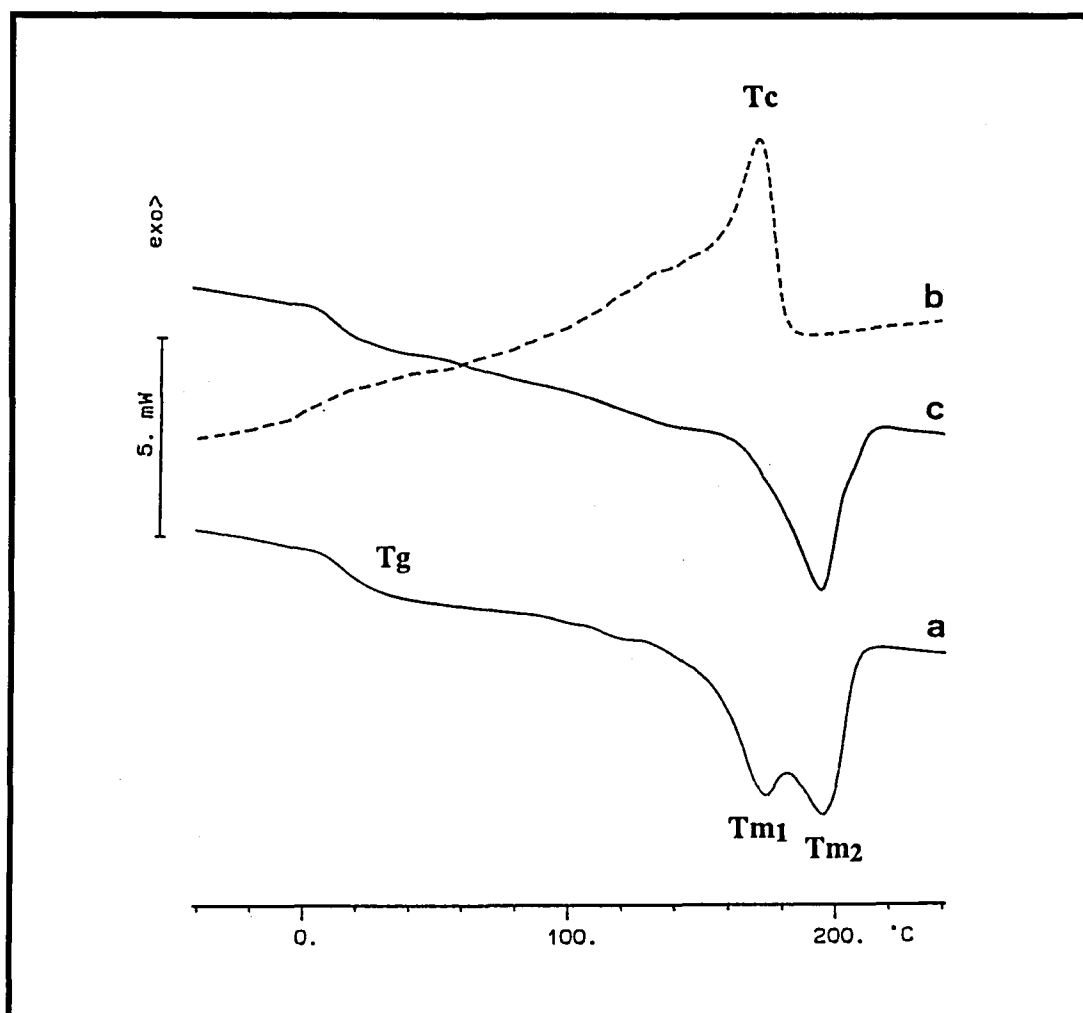


Figura 79. - Curvas de DSC características de la fracción insoluble del PFGE
 a) Primer calentamiento a 10°/min. b) Enfriamiento a -10°/min. c) Segundo calentamiento a 10°/min.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

De las dos fracciones del polímero, la más interesante desde el punto de vista calorimétrico, fue la fracción insoluble, puesto que como se ha demostrado anteriormente posee un marcado carácter cristalino.

Cuando se efectuó un calentamiento desde -100°C a 250°C (a 10°/min) para diversas muestras de esta fracción, se observó un comportamiento característico para todas ellas representado por la curva **a** de la **figura 79**. En ésta pueden observarse dos tipos de fenómenos bien definidos, por una parte la transición vítrea correspondiente a la porción amorfa del polímero que se detecta a una $T_g \sim 18^\circ\text{C}$ y por otra, la endoterma de fusión correspondiente a la porción cristalina del polímero, que presenta en todos los casos dos máximos T_{m1} y T_{m2} a $\sim 172^\circ$ y 195°C respectivamente.

Cuando el polímero fundido se enfrió a velocidad controlada se pudo observar (curva **b** en la **figura 79**) la correspondiente exoterma de cristalización que presenta un máximo definido a $T_c \sim 174^\circ\text{C}$, que disminuye gradualmente a media que desciende la temperatura. Al volver a calentar el polímero por segunda vez (curva **c** en la **figura 79**) se observa que la endoterma de fusión comienza a valores de temperatura más bajos ($\sim 50^\circ\text{C}$) y solamente presenta un máximo, que coincide aproximadamente con la endoterma de mayor temperatura (T_{m2}) en el primer calentamiento. Asimismo, a través de la comparación de las respectivas entalpías de fusión, pudo comprobarse que en el proceso de enfriamiento sólo cristaliza una parte de la fracción cristalina, tal y como se refleja en la siguiente tabla:

	1 ^{er} calentamiento	cristalización	2 ^o calentamiento
ΔH_f (J/g)	72	57	56
T_{m1} (°C)	172	---	190
T_{m2} (°C)	195	---	
T_c (°C)	---	174	---

El carácter semicristalino de los polímeros es una consecuencia, entre otros factores, de la presencia de fragmentos de cadena con elevada regularidad. Esta condición se cumple especialmente para los polímeros que poseen una estructura regio y estereoregular, como es el caso de los obtenidos mediante un mecanismo coordinativo. Sin embargo, la coexistencia de zonas amorfas y la presencia de defectos estructurales hace que se puedan formar distintos cristalitos que se diferencian entre si por su distinto tamaño, orientación y perfección. Este fenómeno¹⁹⁸ puede ser la causa de que las endotermas de fusión presenten en todos los casos una cola a bajas temperaturas y dos máximos de fusión.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que el comportamiento térmico de un polímero está marcadamente influenciado por su historia térmica^{144c}. En nuestro caso, vale la pena recordar que la fracción insoluble se ha formado a lo largo del proceso de polimerización, por precipitación del medio a una temperatura y concentración determinada.

La influencia de la historia térmica sobre las características del polímero se puso de manifiesto en el análisis de las muestras obtenidas empleando diferentes cantidades del disolvente (DIGLIET). Como puede observarse en la **figura 80**, existe una dependencia entre el grado de dilución de la mezcla y el valor de la entalpía de fusión del polímero. En dicha figura puede verse que, a medida que aumenta la cantidad de disolvente en el medio, lo hace la proporción de fracción cristalina. Esto es debido a que la mayor dilución facilita la reorganización de las cadenas y hace que el proceso de cristalización sea más lento y selectivo. Estas variaciones en la cristalinidad del polímero en función de su historia térmica, también se pusieron de manifiesto cuando el proceso de polimerización se llevó a cabo a diferentes temperaturas, caso que se comentará posteriormente.

En nuestro caso sin embargo, para la mayoría de los polímeros estudiados, puesto que se han preparado en las mismas condiciones de concentración y temperatura (2.58 M y 100°C) y se han sometido al mismo tratamiento de secado y fraccionamiento (cuyas temperaturas no superaron los 60°C) puede considerarse que todos poseen la misma historia térmica y que los resultados obtenidos son comparables entre si.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

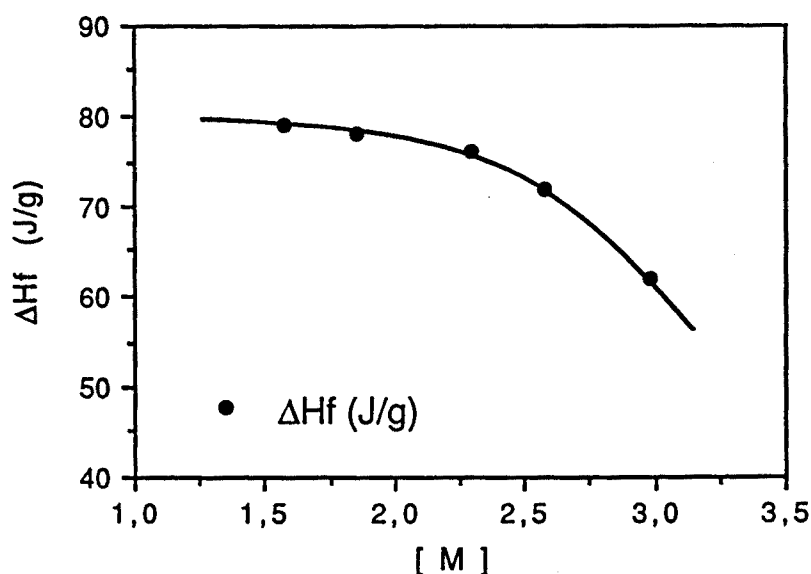
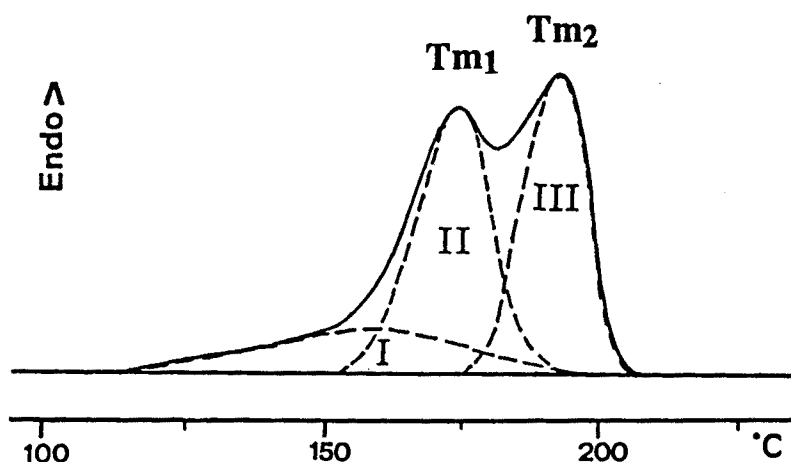


Figura 80. - Evolución de ΔH_f de la fracción insoluble del PFGE en función de la dilución de la mezcla de polimerización expresada en concentración molar del monómero (condiciones mon/inic= 100/1 y Zn/Al = 1.0)

Como se ha mencionado anteriormente, todas las fracciones insolubles presentaron una endoterma de fusión en la que se pueden considerar tres regiones más o menos definidas que se han representado esquemáticamente en la siguiente figura:



Caracterización por otras técnicas

Estas tres regiones comprenden una endoterma muy amplia y de baja intensidad que aparece a temperaturas bajas (I) (de 80-120° a 160°C) y dos endotermas agudas, parcialmente superpuestas, que presentan máximos definidos alrededor de los 170° y 195°C (II y III) respectivamente.

Para estudiar el origen de estas tres endotermas se realizó una serie de experiencias en las que se fue variando la historia térmica del polímero a través de una serie de templados de 12 h a una temperatura inferior a la de la fusión y cada vez más elevada. Los resultados obtenidos se recogen gráficamente en la **figura 81**.

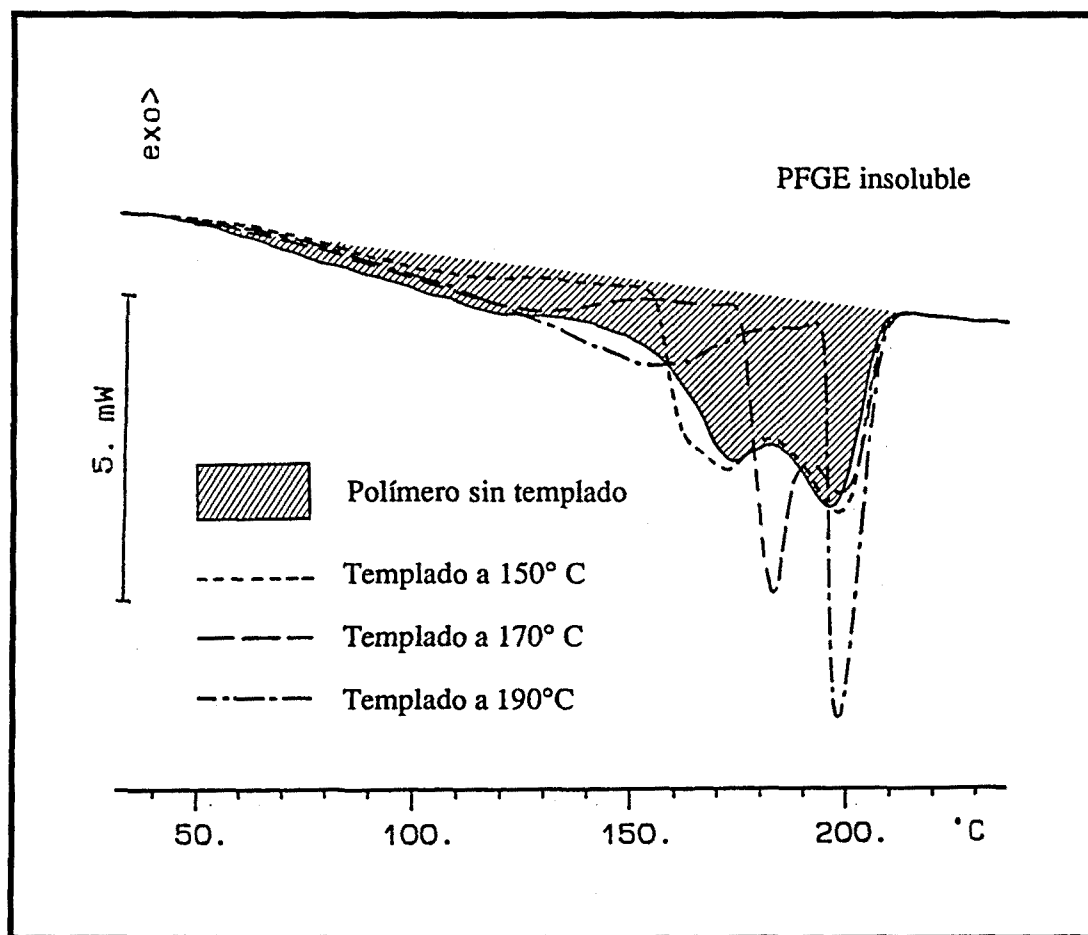


Figura 81. - Curvas de DSC de una muestra de PFGE insoluble sometida a diferentes procesos de templado.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

En esta figura se registran las curvas calorimétricas obtenidas después de cada templado y se comparan con la curva original del polímero sin templar (endoterma sombreada). La muestra escogida para esta experiencia fue un polímero que, además de las dos endotermas de alta temperatura, poseía una gran proporción de material que fundía a bajas temperaturas.

Como puede observarse, en el proceso de templado, a través de la fusión de parte del polímero, se produce una reorganización en la que las cadenas más regulares del polímero, recristalizan formando cristalitas más perfectos y de mayor tamaño los cuales funden a temperaturas más elevadas. Por otra parte, hay una fracción de cadenas que debido a su elevada proporción de zonas amorfas, sólo puede formar cristales imperfectos y de menor tamaño, que funden a temperaturas inferiores.

Este comportamiento puede verse claramente si se comparan de forma cualitativa, los resultados de ΔH_f y T_m obtenidos en la experiencia anterior y mostrados en la siguiente tabla:

Experiencia	ΔH_f (II+III) (J/g)	ΔH_f (I+II+III) (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
Sin templado	---	60	170	192
Templado a 150°	50	55	170	193
Templado a 170°	39	57	177	194
Templado a 190°	25	56	---	196

Como puede comprobarse, en todos los casos la entalpía de fusión total es sólo ligeramente inferior a la del polímero de partida. Por otra parte, la porción de mayor cristalinidad (endoterma III), aunque disminuye en su proporción relativa a medida que aumenta la temperatura de templado, contiene cristalitas cada vez más

perfectos y de mayor tamaño como la demuestra el aumento en el máximo de la endoterma (T_{m2}).

Esta experiencia parece indicar, que las distintas endotermas se deben a diferentes tamaños y grados de perfección de cristalitos, ya que la posibilidad de isomorfismo cristalino puede descartarse por el hecho de que, muestras sometidas a un proceso de templado y que presentan sólo una de las endotermas, producen el mismo difractograma de rayos X que aquellas que presentan ambas endotermas.

Una vez determinada la naturaleza de las transiciones, se compararon distintas muestras de polímero insoluble obtenidas con diferentes relaciones monómero/iniciador y Zn/Al. Los valores obtenidos no mostraron ninguna variación apreciable en la entalpía de fusión, tanto con la relación Zn/Al como con el tiempo de polimerización, por el contrario, sí se detectaron diferencias para las dos relaciones monómero iniciador.

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

Condiciones	1 ^{er} calentamiento			2 ^º calentamiento	
	ΔH_f (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH_f (J/g)	T _m (°C)
Zn/Al = 0.2 a 1.2					
Mon/inic. 100/1	71	172	194	58	192
Mon/inic. 200/1	65	172	189	54	186

Puesto que, como se ha establecido anteriormente a través de las correspondientes viscosidades, el peso molecular del polímero desciende al aumentar la proporción de cinc (para una misma relación monómero/iniciador), los resultados parecen indicar que en todos los casos, el polímero posee un grado de regularidad parecido y que la proporción entre las regiones cristalinas y las amorfas es la misma.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Este comportamiento prueba claramente, que la especie activa responsable de la polimerización estereoregular del monómero es la misma independientemente de la relación Zn/Al.

En el caso de los polímeros obtenidos con la relación monómero/iniciador 200/1, la menor entalpía de fusión y el hecho de que el máximo de la endoterma se alcance a temperaturas más bajas, parece estar relacionado con su menor peso molecular y posiblemente con un mayor contenido de irregularidades, ya que, su grado de estereoregularidad es semejante al de los polímeros preparados con la relación 100/1.

Cuando se estudiaron diversas muestras de polímero obtenidas en las mismas condiciones (mon/inic. 100/1 y Zn/Al 0.5) pero a distintas temperaturas, se comprobó que este factor también condicionaba la cantidad de fracción cristalina y el tamaño de los cristalitos. Los resultados obtenidos en esta experiencia se recogen en la siguiente tabla:

	80°C	100°C	120°C
ΔH_f (J/g)	66	71	62
T _{m1} (°C)	160	172	182
T _{m2} (°C)	194	194	194

Como puede observarse, el polímero obtenido a 100°C, que es el de mayor peso molecular (ver pág. 42), también es el que posee un mayor porcentaje de fracción cristalina. Si analizamos los máximos de las isotermas podemos comprobar que mientras que la endoterma de máxima temperatura (T_{m2}), que corresponde a los cristalitos de mayor tamaño y perfección, no sufre ninguna variación, la otra endoterma va aumentando a medida que lo hace la temperatura de polimerización,

fenómeno que puede atribuirse a un proceso de templado en el seno de la mezcla de reacción.

La evolución de estas dos endotermas, puede analizarse si se comparan las curvas de fusión obtenidas a las distintas temperaturas (**figura 82**).

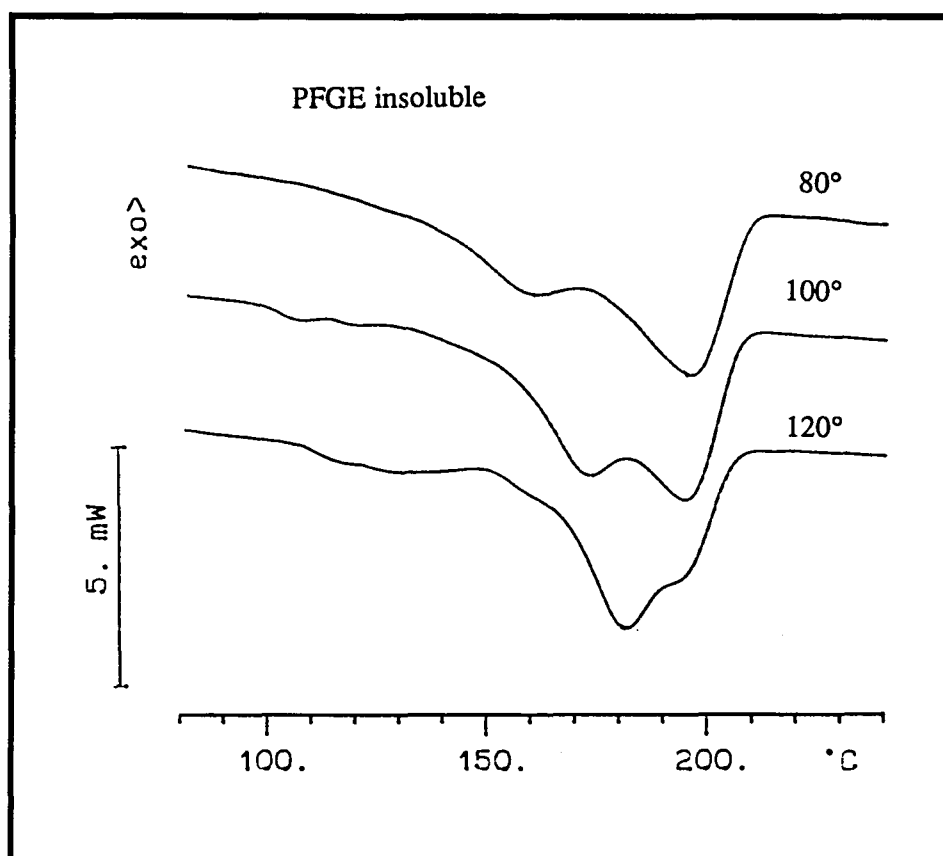


Figura 82. - Evolución de las endotermas de fusión en la curva de DSC para el PFGE insoluble obtenido a distintas temperaturas (mon/inic. 100/1 y Zn/Al 0.5).

Como puede observarse la endoterma de alta temperatura, que se mantiene aproximadamente constante en los polímeros obtenidos a 80° y 100°C, disminuye

Resultados y discusión: Homopolimerización .

notablemente para el obtenido a 120°C. Por el contrario la otra endoterma, va aumentando su intensidad al incrementar la temperatura de polimerización, hasta llegar a ser la endoterma predominante para el caso del polímero obtenido a 120°C. Este comportamiento parece indicar, que la regularidad de las cadenas disminuye al aumentar la temperatura lo cual está de acuerdo con la mayor velocidad de la reacción y consiguientemente con la menor selectividad de las especies activas.

Por último se consideró el caso de los polímeros obtenidos en presencia de cantidades de agua como coiniador, por haberse observado un claro incremento de la cristalinidad al aumentar la proporción de ésta. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

		Relación H ₂ O/Al					
		0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
Zn/Al	ΔH_f (J/g)	71	73	74	75	76	83
0.5	T _{m2} (°C)	194	195	196	197	198	200
Zn/Al	ΔH_f (J/g)	71	72	74	76	78	83
1.0	T _{m2} (°C)	194	195	195	195	196	197

Como puede observarse en la tabla, al aumentar la proporción de agua se produce un incremento en la proporción de la fracción cristalina que se manifiesta en el aumento del valor de la entalpía de fusión. Paralelamente, también puede observarse que la temperatura de la endoterma de fusión (T_{m2}) va aumentando paulatinamente, especialmente para el caso de la relación Zn/Al = 0.5 en que llega a 200°C, indicando un incremento tanto en el tamaño de los cristalitos como en su perfección.

El estudio de la fracción soluble y la oligomérica sólo reveló la presencia de una transición correspondiente a la transición vítrea del sólido amorfo. Esta transición también pudo detectarse en el polímero semicristalino (**figura 79**) y si bien no se observaron variaciones considerables en el valor de la T_g para una misma fracción obtenida en distintas condiciones, sí difería considerablemente entre las distintas fracciones, debido fundamentalmente a su menor peso molecular y al incremento en la proporción relativa de uniones irregulares¹⁹⁸.

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

Fracción	insoluble	soluble	oligomérica
T _g (°C)	16-18 (1)	0-2	-25
ΔC _p (J/g°K)	0.22-0.26	0.46-0.50	0.48

(1) valor concordante con el descrito en la literatura¹⁹⁹.

En las fracciones oligoméricas, al dejarlas en reposo durante largo tiempo, se formaron cristales bien definidos que presentaban una endoterma de fusión aguda a 155°C (medida por DSC). Esta fracción cristalina, que ha sido descrita en la literatura¹⁹³, está formada por la cristalización de la porción de oligómeros (n = 2, 3, 4) con estructura regular.

La estabilidad térmica de las diferentes fracciones poliméricas se estudió tanto por calorimetría diferencial (DSC) como por análisis termogravimétrico (TGA)^{144d, 198}.

Las curvas de DSC para las fracciones solubles e insolubles del PFGE, que se muestran en la **figura 83**, presentaron en ambos casos temperaturas de inicio de la degradación bien definidas, pero distintas. Así, como puede verse en la figura, mientras que los fenómenos degradativos comienzan a ~ 290°C para la fracción

Resultados y discusión: Homopolimerización .

soluble, éstos no se inician hasta los 370°C para la fracción insoluble. Este distinto comportamiento evidencia que la regularidad de las cadenas proporciona una mayor estabilidad frente a la degradación.

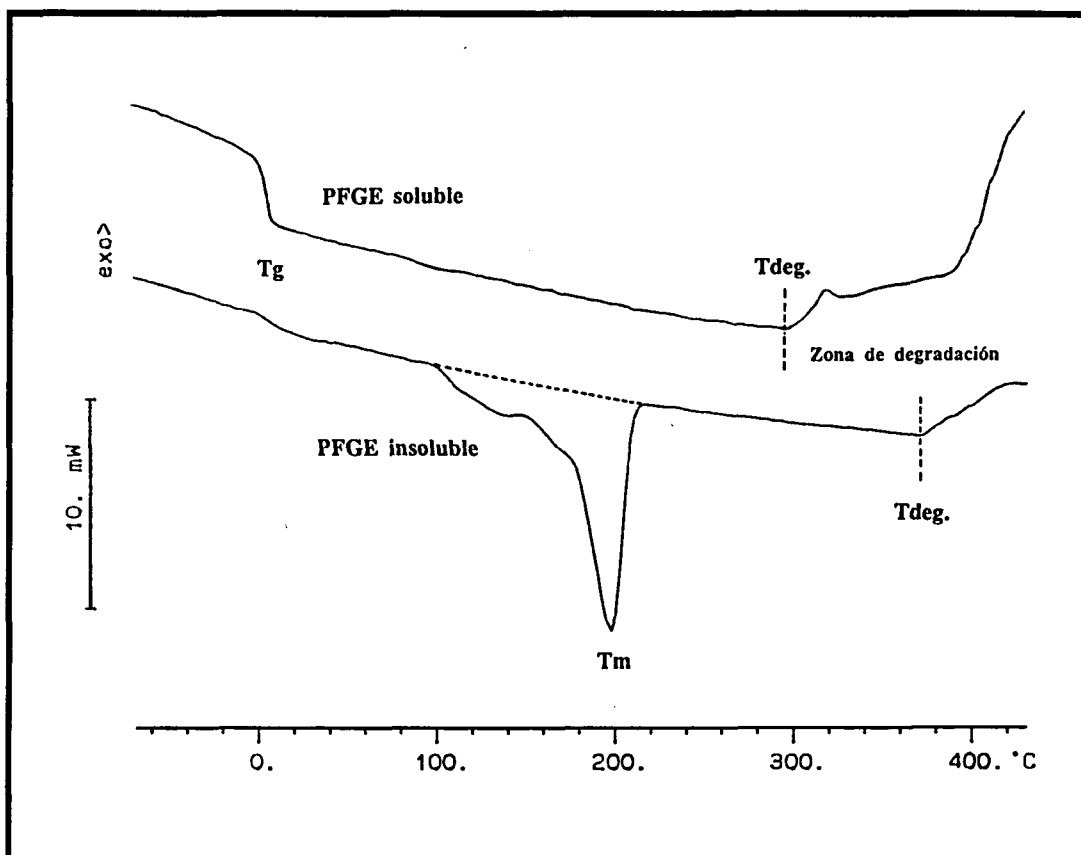


Figura 83.- Curvas de DSC para las fracciones soluble e insoluble del PFGE (velocidad de calentamiento 10°C/min, en atmósfera inerte).

Cuando se comparan las curvas de TGA para los dos polímeros, se comprueba que las temperaturas de inicio de degradación coinciden aproximadamente con las observadas por DSC (290 y 370°C respectivamente) lo cual indica que los fenómenos degradativos vienen acompañados de una pérdida de peso desde los primeros momentos (**figura 84**).

En ambos casos la degradación del polímero es rápida por encima de la temperatura de descomposición y completa a la temperatura de 450-480°C, quedando un residuo fijo de ~ 5%.

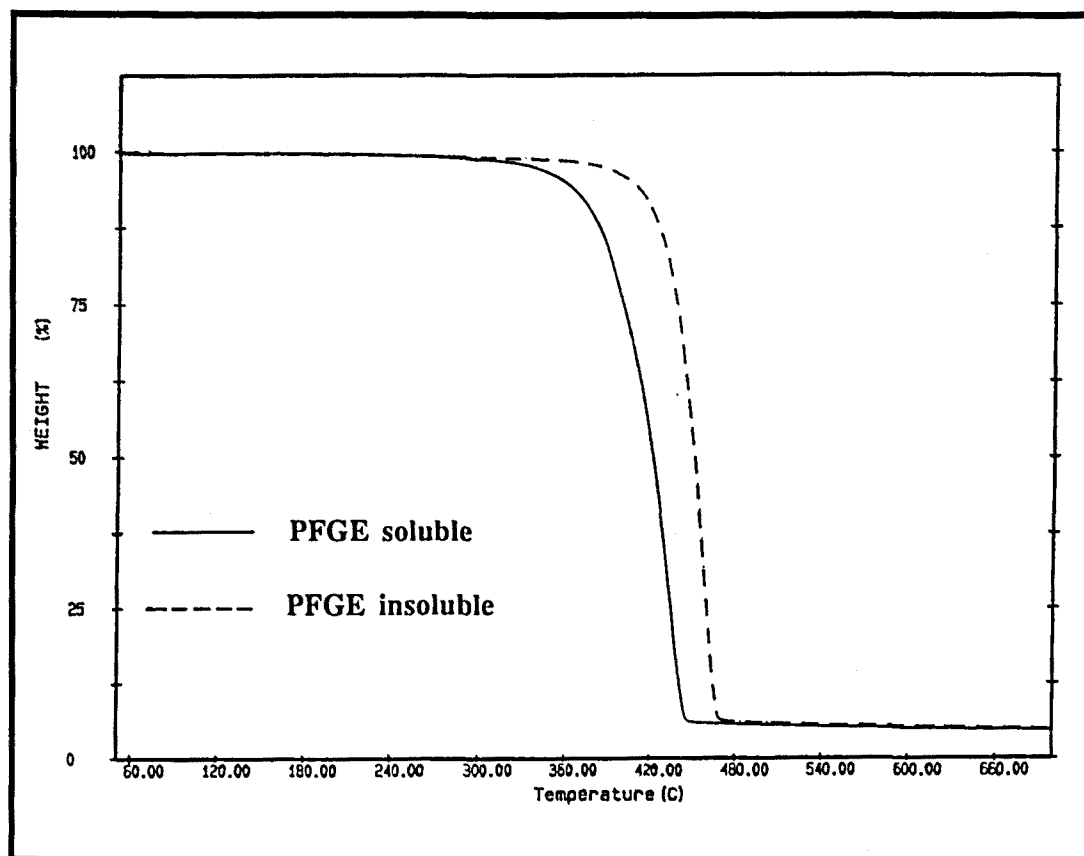


Figura 84.- Curvas de TGA para la fracción soluble y la insoluble del PFGE (velocidad de calentamiento 10°/min, en atmósfera inerte).

En el caso de la fracción soluble pudo observarse además, que la derivada de la curva de descomposición muestra dos máximos, lo que parece indicar la presencia de más de un tipo de proceso degradativo^{198, 200}, comportamiento que se ha descrito para otros polímeros y cuya naturaleza está fuera del ámbito de este estudio.

**CONSIDERACIONES SOBRE EL MECANISMO
DE POLIMERIZACION**

Como se ha descrito en el capítulo sobre el estudio de las variables de reacción, la polimerización del FGE con AIP o ZnCl₂ solos, lleva únicamente a oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, con conversiones bajas y de estructura irregular, de acuerdo con lo descrito por distintos autores^{32,78-81}.

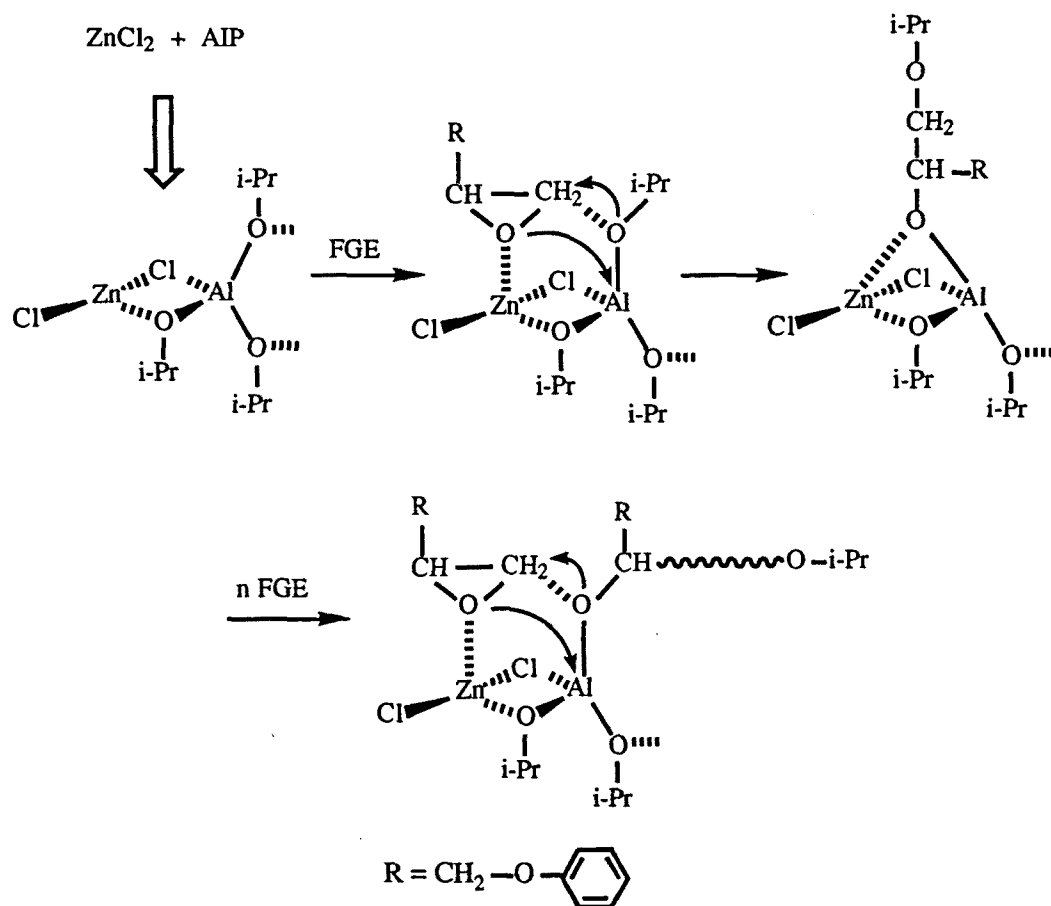
Por el contrario, al llevar a cabo la polimerización con AIP en presencia de cloruro de cinc, se obtiene un polímero de elevada regularidad, una fracción del cual, además es estereorregular y posee un peso molecular elevado. Este diferente comportamiento, que se ha podido observar incluso con proporciones de cloruro de cinc pequeñas, indica que se produce un cambio en el mecanismo de polimerización.

Este mecanismo, de acuerdo con lo establecido a partir de estudios estructurales y cinéticos publicados en la literatura⁸¹⁻⁸³, pasa de ser catiónico para el AIP y el ZnCl₂ aislados, a ser del tipo aniónico coordinativo para la mezcla de ambos.

El mecanismo iónico coordinativo^{1-3,201} implica siempre una coordinación del oxígeno oxiránico a un átomo metálico seguida del ataque del grupo iniciador, que se encuentra generalmente unido a otro átomo metálico, sobre el carbono menos sustituido del anillo (apertura β), de forma que en un compuesto oxiránico no simétrico, el proceso transcurre originando una cadena "regular" con retención de la configuración^{41, 201}.

En el caso concreto del sistema iniciador AIP/ZnCl₂, el mecanismo comúnmente aceptado, es el propuesto por Jedlinski y col.⁸⁵ que implica la formación de un complejo "donor-aceptor" entre el AIP y el ZnCl₂ y que transcurre según el siguiente esquema:

Resultados y discusión: Homopolimerización .



Una vez formado el aducto AIP-ZnCl₂, la molécula de monómero se coordina por el oxígeno oxiránico (de mayor basicidad^{11c, 12}) al átomo de cinc, adoptando la disposición en la que, debido a las repulsiones estéricas, el grupo sustituyente del anillo queda más alejado del complejo metálico.

A continuación y de forma concertada, se produce el ataque nucleofílico del grupo isopropóxido sobre el carbono menos sustituido del anillo, produciéndose la apertura del mismo y quedando unido, por el carbono vecino al que ha experimentado el ataque, a través del oxígeno, al mismo átomo de aluminio. Con este proceso el átomo de cinc vuelve a quedar coordinativamente insaturado de forma que el proceso puede continuar mediante el ataque del nuevo grupo alcóxido, cada vez más largo, sobre nuevas moléculas de monómero.

Consideraciones sobre el mecanismo

De acuerdo con este mecanismo, el control regioselectivo vendría dado por la forma de coordinarse del anillo oxiránico y por el carácter nucleofílico del ataque del grupo isopropóxido, que lo hace semejante al de un mecanismo aniónico.

La naturaleza del control estereoselectivo, es mucho más compleja, ya que no se conocen las estructuras de la mayoría de los complejos iniciadores. Sin embargo, los estudios de copolimerización de monómeros quirales realizados por diversos autores⁵⁶⁻⁶¹ han permitido demostrar, que la estereoselectividad viene determinada por la quiralidad del complejo iniciador ("enantiomorphic catalyst-site control") y no por la quiralidad del extremo de la cadena en crecimiento ("growing chain-end control").

El hecho de que con este tipo de iniciadores se produzca siempre, de forma conjunta, una fracción amorfa de carácter atáctico y una fracción cristalina de carácter isotáctico, se atribuye al hecho de que el complejo iniciador está constituido por una estructura tridimensional compleja, donde existen unos puntos estereoselectivamente activos, responsables de la formación del polímero isotáctico, y otros puntos, que carecen de estereoselectividad, y que originan el polímero atáctico. Este extremo ha podido ser comprobado para el caso de algunos sistemas iniciadores para los que se han podido aislar las especies activas y determinar sus estructuras^{58, 67}.

El origen de las fracciones oligoméricas, de carácter minoritario, generalmente es atribuido a la actuación aislada de ambos iniciadores (AIP y ZnCl₂) a través de un mecanismo catiónico.

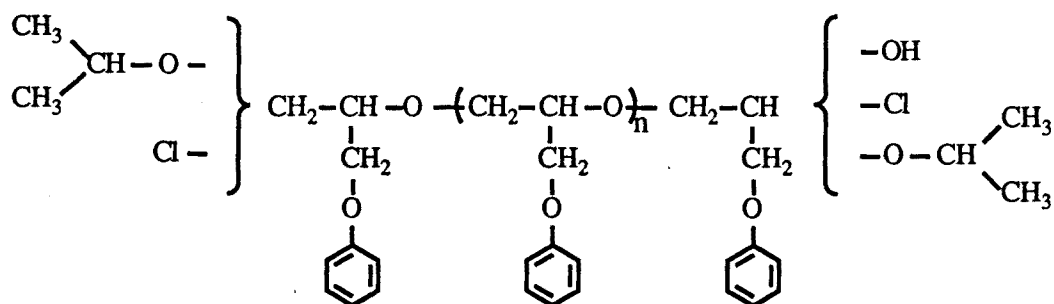
El mecanismo propuesto anteriormente, explica a grandes rasgos gran parte de los hechos experimentales observados en nuestro caso para el proceso de polimerización.

Sin embargo, hay que destacar que todavía no se ha podido determinar ni la estructura exacta de las especies activas, ni si el proceso de polimerización transcurre realmente según el mecanismo propuesto. De hecho, si bien todos los autores dan por supuesto que se produce un complejo entre el cloruro de cinc y el AIP, éste extremo tampoco ha podido ser confirmado, debido a las dificultades experimentales que supone la gran insolubilidad del cloruro de cinc en la mayoría de los disolventes.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Los únicos estudios existentes sobre este aspecto, son los realizados por espectroscopía infrarroja con el sistema AIP/ZnEt₂⁸⁷ y cuyos resultados no son enteramente extrapolables al sistema AIP/ZnCl₂ ya que se han observado diferencias entre ambos procesos de polimerización.

En nuestro caso, el estudio por espectroscopía de RMN de la estructura de las fracciones soluble e insoluble del PFGE, preparadas con el sistema iniciador AIP/ZnCl₂, mostró la presencia de los siguientes grupos extremos de cadena:



El análisis de las distintas señales de RMN y su correspondiente cuantificación ha permitido comprobar que, tanto en la fracción soluble del polímero como en la insoluble, la práctica totalidad de las cadenas poseen como unidad final un grupo hidroxílico unido a un carbono secundario (págs. 97 a 121 y 196).

Los mismos estudios, han llevado a la conclusión de que las unidades iniciales del polímero están constituidas por grupos isopropóxido y grupos halógeno, unidos ambos a un carbono primario (págs. 122 a 133). La cuantificación de dichos extremos ha permitido comprobar que no más de un 50% de las cadenas de la fracción soluble están iniciadas por un grupo isopropóxido y que el resto de las cadenas lo están por grupos halogenados.

En la fracción insoluble no se ha podido llevar a cabo la cuantificación del grupo isopropóxido. Sin embargo, aunque existen referencias bibliográficas que indican que el porcentaje de cadenas iniciadas por dicho grupo es muy superior al de las fracciones solubles⁸⁵, la cuantificación del contenido en halógeno para esta

Consideraciones sobre el mecanismo

fracción (pág. 55) permite asegurar que un porcentaje significativo de las mismas también está iniciado por grupos halógeno.

El resto de los extremos de cadena identificados en la fracción soluble, están presentes en proporciones muy bajas y pueden atribuirse a extremos de cadena irregulares y a la presencia de pequeños porcentajes de fracción oligomérica.

El mecanismo propuesto anteriormente explicaría la formación de un polímero regular cuyas cadenas contienen un grupo isopropóxido inicial y una unidad hidroxílica final, pero no explica la formación de cadenas iniciadas por grupos halogenados.

La presencia de estos inicios de cadena no pueden atribuirse a un mecanismo paralelo en el que interviene el cloruro de cinc, puesto que, como ya se ha demostrado, este proceso conduce únicamente a oligómeros de muy bajo peso molecular, lo cual contradice las observaciones experimentales en el sentido de que las unidades halogenadas parecen más propias de las fracciones de elevado peso molecular (pág. 53-56). Tampoco parece, según los resultados experimentales, que dichos grupos se originen en procesos de terminación de la cadena.

El modelo propuesto por Jedlinski y col. para explicar la presencia de grupos halogenados en el mecanismo de iniciación, supone la participación de los oligómeros generados en un primer estadio de la reacción a partir del cloruro de cinc, en la formación del complejo iniciador.

Este modelo estaría de acuerdo con la rápida oligomerización observada en los primeros momentos de la reacción (págs. 56-57) y con el hecho de que la fracción oligomérica recuperada al final de la reacción posee solamente una pequeña proporción de grupos halogenados, mientras que la proporción de grupos isopropóxido es mucho más elevada (pág. 155). Esto indicaría, que dicha fracción esta constituida principalmente por los oligómeros originados a partir del AIP y que los oligómeros originados por el cloruro de cinc, han sido de alguna forma insertados en las cadenas de elevado peso molecular.

El proceso de oligomerización del FGE promovido por el cloruro de cinc en ausencia de dadores próticos u otros coiniciadores (H_2O , CH_3COCl , etc.) sigue un

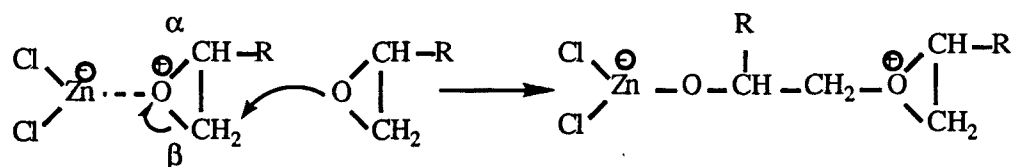
Resultados y discusión: Homopolimerización .

mecanismo catiónico cuyas etapas, según lo establecido por la literatura^{2,23b}, se representan a continuación:

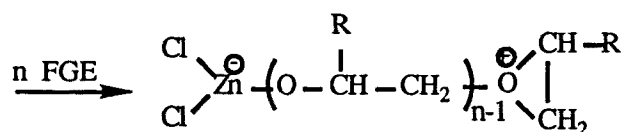
i) Activación



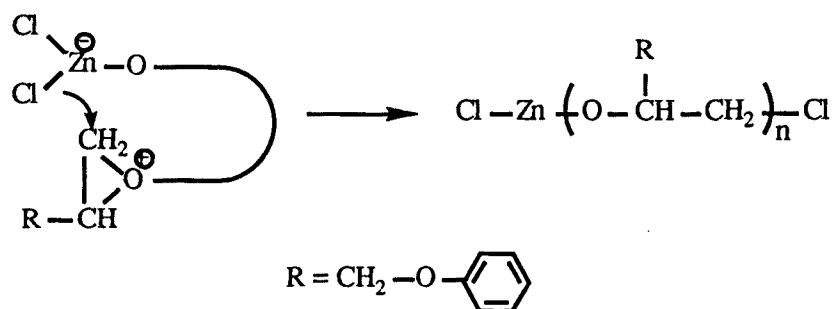
ii) Iniciación



iii) Propagación



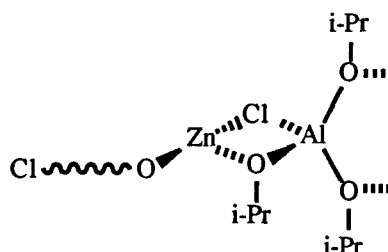
iv) Terminación



En ausencia de otros coiniciadores, la etapa de terminación está muy favorecida, de forma que el producto final es una mezcla de cloro-alcóxidos de cinc donde n es muy bajo ($n = 1, 2, 3 \dots$). Jedlinski y col. proponen que estos cloro-alcóxidos de cinc pueden formar un aducto similar al descrito en la página 234, que

Consideraciones sobre el mecanismo

es el responsable de la incorporación de las unidades halogenadas en la cadena y que se representa a continuación:



Con el fin de obtener evidencias que ayuden a esclarecer los detalles del mecanismo de polimerización, así como la determinación de las especies activas que forman parte del iniciador, se llevaron a cabo una serie de experiencias, seguidas por técnicas espectroscópicas, en las que se analizaron por una parte las mezclas de cloruro de cinc y AIP, y por otra, los sistemas monómero-iniciador durante los primeros estadios de la polimerización.

La limitación encontrada por la mayoría de los autores para realizar este tipo de experiencias, se debe a la insolubilidad del cloruro de cinc en la mayoría de los disolventes. Esta dificultad pudo ser subsanada en nuestro caso utilizando el complejo ZnCl₂-DIGLIET, en lugar del cloruro de cinc.

Este complejo, de estequiometría definida (1:1) (ver parte experimental), posee una excelente solubilidad en disolventes tales como cloroformo, tetracloroetano, diglimes etc., permitiendo de esta forma aplicar las técnicas de espectroscopía infrarroja en solución y de resonancia magnética nuclear.

La utilización de este complejo, cuando se aplicaron las técnicas de RMN, presentó además una ventaja destacable, puesto que se pudo comprobar que el desplazamiento, tanto de los protones como de los carbonos de la molécula de DIGLIET, varían notablemente cuando dicha molécula se encuentra coordinada al cloruro de cinc. De esta forma, a través de la observación de los desplazamientos de las señales del DIGLIET, se pudo obtener información de los fenómenos de coordinación sobre el cloruro de cinc.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Estudio por espectroscopía infrarroja

Con el fin de analizar las especies que se forman al interaccionar el AIP y el ZnCl₂, se registraron los espectros FT-IR de los compuestos de partida y de la mezcla, disueltos en DIGLIET, utilizando ventanas de polietileno de alta densidad. La región estudiada fue la comprendida entre 700 y 400 cm⁻¹ por ser donde aparecen las vibraciones de los enlaces metal-C y metal-O, así como los modos torsionales de los grupos alcóxido²⁰²⁻²⁰⁵, relacionados fundamentalmente con el tipo de estructura del aducto.

Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se resumen en la **figura 85**, en la que se recogen los espectros del cloruro de cinc (a), del AIP (b) y de una mezcla equimolecular de ambos calentada a 90°C durante 3h (c). En todos los espectros se realizó la substracción del espectro del disolvente puro, que por otra parte apenas presenta señales en la región estudiada.

En el espectro (a), correspondiente al cloruro de cinc, pueden observarse tres bandas a, b y c (a 552, 527 y 448 cm⁻¹). Estas bandas pueden asignarse a la interacción "donor-aceptor" entre el cloruro de cinc y el DIGLIET, ya que en la región considerada, ni el cloruro de cinc^{203,206}, ni el disolvente presentan señales significativas.

En el espectro obtenido para el caso del AIP (b), se pueden observar ocho señales (1 a 8) cuya frecuencia e intensidades relativas concuerdan con las descritas por Bell y col.²⁰⁷ y Fieggen y col.²⁰⁵ y que corresponden a una molécula tetramérica con una estructura parcialmente hexacoordinada, la cual se encuentra ampliamente documentada en la literatura^{208,209}.

En esta estructura existen grupos alcoxi-alumínicos terminales y otros que se encuentran formando puentes. De acuerdo con los trabajos mencionados anteriormente, las vibraciones que aparecen entre 750 y 600 cm⁻¹ se deben fundamentalmente a la contribución de los enlaces Al-O terminales²⁰⁴, mientras que señales como la que aparece a 569 cm⁻¹, se asignan generalmente a la vibración de tensión del enlace Al-O en las uniones puente⁸⁷.

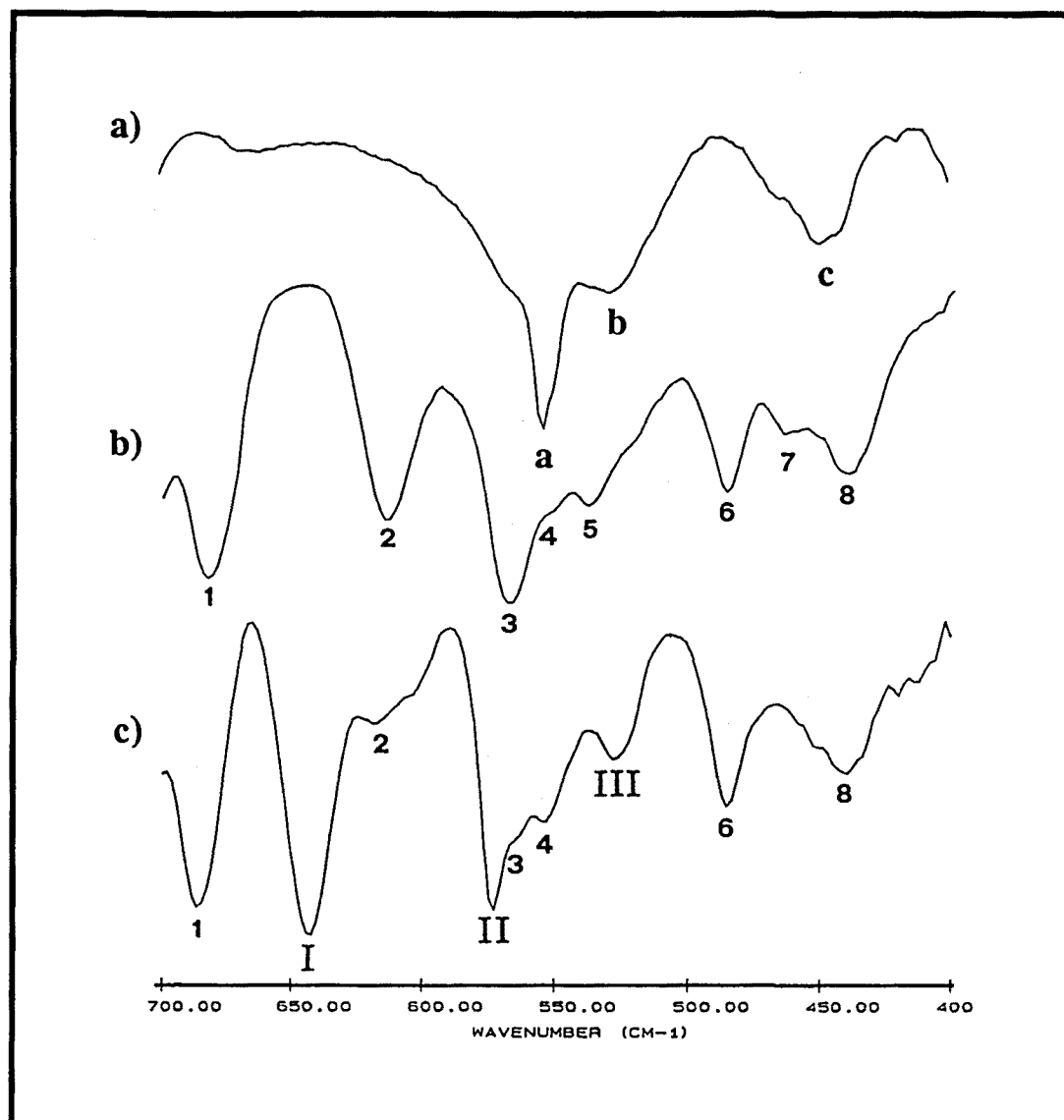


Figura 85 . - Región de 700 a 400 cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de: a) ZnCl_2 , b) AIP y c) $\text{ZnCl}_2 + \text{AIP}$ (después de calentar a 90°C durante 3h). Espectros registrados en film entre ventanas de PE ad. Disolvente: DIGLIET.

Cuando se combinan las soluciones de cloruro de cinc y de AIP, el espectro de infrarrojo resultante (no mostrado) es la superposición de las señales de ambos compuestos. Sin embargo, si se deja transcurrir el tiempo o se somete a un calentamiento, el espectro de la mezcla resultante (c) muestra la aparición de nuevas

Resultados y discusión: Homopolimerización

bandas y el desplazamiento de otras, de forma que puede considerarse que se ha producido algún tipo de interacción entre ambas especies.

Los cambios más destacados que se pueden observar son:

- a) La desaparición de la banda a 612 cm^{-1} (2) y la aparición de una nueva banda a 641 cm^{-1} (I)
- b) La desaparición de la banda a 536 cm^{-1} (5) y la aparición de otra nueva banda a 526 cm^{-1} (III) que también podría corresponder a la señal **b** que habría aumentado de intensidad.
- c) El desplazamiento de la banda (a), correspondiente a la interacción ZnCl₂-DIGLIET, desde 552 cm^{-1} hasta 572 cm^{-1} , quedando parcialmente superpuesta a la señal (3) que además parece disminuir su intensidad.

Se pudo comprobar que estos cambios se producían gradualmente, de tal forma que, en los estadios intermedios de la reacción, se podían observar las señales que iban desapareciendo junto con las de nueva aparición.

La asignación de las nuevas bandas no puede realizarse sin la ayuda de estudios más completos y si bien se pone de manifiesto que ocurre una reacción entre ambas especies, no parece poder determinarse si ésta corresponde a la formación de un aducto "dador-aceptor" o implica la ruptura de enlaces Zn-Cl y Al-OiPr.

La ruptura del enlace Zn-Cl no puede analizarse ya que la señal correspondiente aparece a 385 cm^{-1} , frecuencia que queda fuera del intervalo estudiado. Sin embargo, sí parece poder descartarse la formación de enlaces Zn-OR, que implicarían la ruptura de dicho enlace Zn-Cl, ya que no se detectan las bandas características de la vibración Zn-O entre 450 y 500 cm^{-1} , ni la banda a 470 cm^{-1} correspondiente a la vibración O-Zn-O⁶³.

Por estas razones parece más probable que se trate de un proceso de coordinación entre el cloruro de cinc y el AIP para formar un nuevo aducto, donde a juzgar por el desplazamiento experimentado por la señal (a), parece que también

puede intervenir el disolvente. Esta última observación indicaría que el aducto formado es coordinativamente insaturado, característica indispensable para poder coordinar el anillo oxiránico e iniciar la polimerización. Estos resultados parecen diferir de los obtenidos por Jedlinski⁸⁷ para el sistema AIP/ZnEt₂, en que describe la formación de enlaces C-Zn-O. Sin embargo, la distinta naturaleza del derivado de cinc hace que los resultados no puedan considerarse extrapolables al cloruro de cinc y de hecho estos autores observan algunas diferencias en el proceso de la polimerización con ambos sistemas iniciadores.

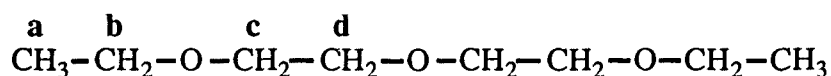
Estudio por RMN de ¹H, ¹³C y ²⁷Al.

Antes de realizar los primeros estudios sobre el sistema iniciador, se llevó a cabo la caracterización del aducto ZnCl₂-DIGLIET con el fin de diferenciar las moléculas del disolvente libre de las del coordinado. Los resultados obtenidos por RMN de ¹H y ¹³C para los espectros registrados en deuterocloroformo se recogen en la tabla de la página siguiente.

En esta tabla se pone de manifiesto, que al producirse la coordinación, los desplazamientos de todos los protones y los de la mayoría de los carbonos, experimentan un cambio. Este hecho parece indicar que el átomo de cinc es capaz de coordinarse a través de los tres oxígenos de la molécula de DIGLIET, lo que pone de manifiesto la gran capacidad coordinativa del cloruro de cinc.

Esta gran capacidad de coordinación también se pone de manifiesto por el hecho de que en la literatura se encuentran descritos numerosos aductos como el ZnCl₂-Et₂O (1:2) y el ZnCl₂-Dioxano (1:1 y 1:2)²¹⁰⁻²¹², que son generalmente poco estables y liberan parte del disolvente al ser calentados. Por el contrario, el complejo ZnCl₂-DIGLIET (1:1) mantiene su estabilidad incluso por encima del punto de fusión (91-92°C), lo que parece confirmar que existe una coordinación de carácter fuerte posiblemente a través de los tres oxígenos. Este extremo no ha podido ser confirmado, ya que la identificación estructural mediante difracción de rayos X no fué posible debido a que no se pudieron obtener cristales suficientemente perfectos.

Resultados y discusión: Homopolimerización .



		desplazamiento químico en ppm	
Núcleo	Posición	DIGLIET (1)	ZnCl ₂ -DIGLIET
¹ H	a	1.21 (t)	1.41 (t)
	b	3.53 (q)	3.86 (q)
	c y d	3.60 y 3.66 (m)	3.79 y 3.97 (m)
¹³ C	a	14.7	14.4
	b	66.1	68.5
	c	69.4	(66.7 y 69.9)
	d	70.2	

(1) La asignación se realizó en base a los valores descritos en la literatura para compuestos similares²¹³.

El isopropóxido de aluminio utilizado en todas las experiencias de polimerización se comprobó por RMN de ¹H y ¹³C que se trataba del tetrámero cuya estructura ha sido establecida por numerosos autores^{205,208,209}. Esta estructura presenta grupos isopropóxido unidos a un solo átomo de aluminio y grupos isopropóxido unidos a dos átomos de aluminio a través de un enlace coordinado. Consecuentemente, en el espectro de RMN de ¹³C (espectro a en la **figura 86**) pueden observarse dos señales de carbonos metínicos a 65.7 y 62.8 ppm y dos pares de señales de carbonos metílicos a 27.7-27.5 ppm y a 26.0-24.9 ppm, correspondientes a los dos distintos entornos.

Las regiones del espectro donde aparecen las señales de los carbonos de los grupos isopropóxido libres se han designado como regiones I y I' y las correspondientes a los carbonos del mismo grupo coordinado, como regiones II y II'.

Consideraciones sobre el mecanismo

Cuando se registró el espectro de RMN de ¹³C de una mezcla de AIP y cloruro de cinc en deuterocloroformo, se observó que lentamente las señales correspondientes al AIP tetrámero iban disminuyendo de intensidad y al mismo tiempo aparecían otras nuevas. Este proceso demostró una marcada dependencia con la temperatura. Así, cuando la mezcla se realizaba a 50°C, la reacción se producía con una mayor velocidad y cuando se efectuaba a 100°C (utilizando como disolvente el tetracloroetano-d₂) ésta era completa al cabo de pocos minutos.

Con el fin de estudiar con más detalle esta reacción se procedió a registrar los espectros de RMN de ¹³C de varias mezclas de AIP y ZnCl₂-DIGLIET en tetracloroetano-d₂, previamente calentadas a 100°C durante 30 minutos. Las proporciones utilizadas entre ambos reactivos correspondían a las relaciones Zn/Al 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0. Los resultados obtenidos en estas experiencias se comparan con el espectro del AIP en la **figura 86** de la página siguiente.

En esta figura puede observarse que la reacción entre el AIP y el cloruro de cinc se produce incluso para relaciones Zn/Al bajas (espectro **b**). Esta reacción se pone de manifiesto por la aparición dos nuevas señales, una de carbono metílico a 26.0 ppm (**A**) y otra de carbono metínico a 67.2 ppm (**A'**). También puede observarse que desaparecen las señales del AIP tetrámero y aparecen otras cuya mutiplicidad sugiere una estructura mucho más compleja.

Si tenemos en cuenta que, en el espectro del AIP (**a**), las señales de la región **I** corresponden a los carbonos metílicos de los grupos isopropóxido no coordinados, que las señales de la región **II** corresponden a los del grupo isopropóxido coordinado y que lo mismo puede decirse para los carbonos metínicos (regiones **I'** y **II'**), por analogía podemos considerar que las señales que aparecen en estas regiones en los espectros del producto de reacción entre el AIP y el ZnCl₂ (espectros **b** a **e**), corresponden respectivamente a distintos grupos isopropóxido libres y coordinados en la nueva estructura. La señal **A**, cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cloruro de cinc presente en el medio, parece poder relacionarse con el grupo isopropóxido directamente coordinado al cloruro de cinc.

El análisis de las distintas señales y su evolución en función de la relación Zn/Al permite obtener más información sobre la naturaleza del complejo AIP-ZnCl₂.

Resultados y discusión: Homopolimerización

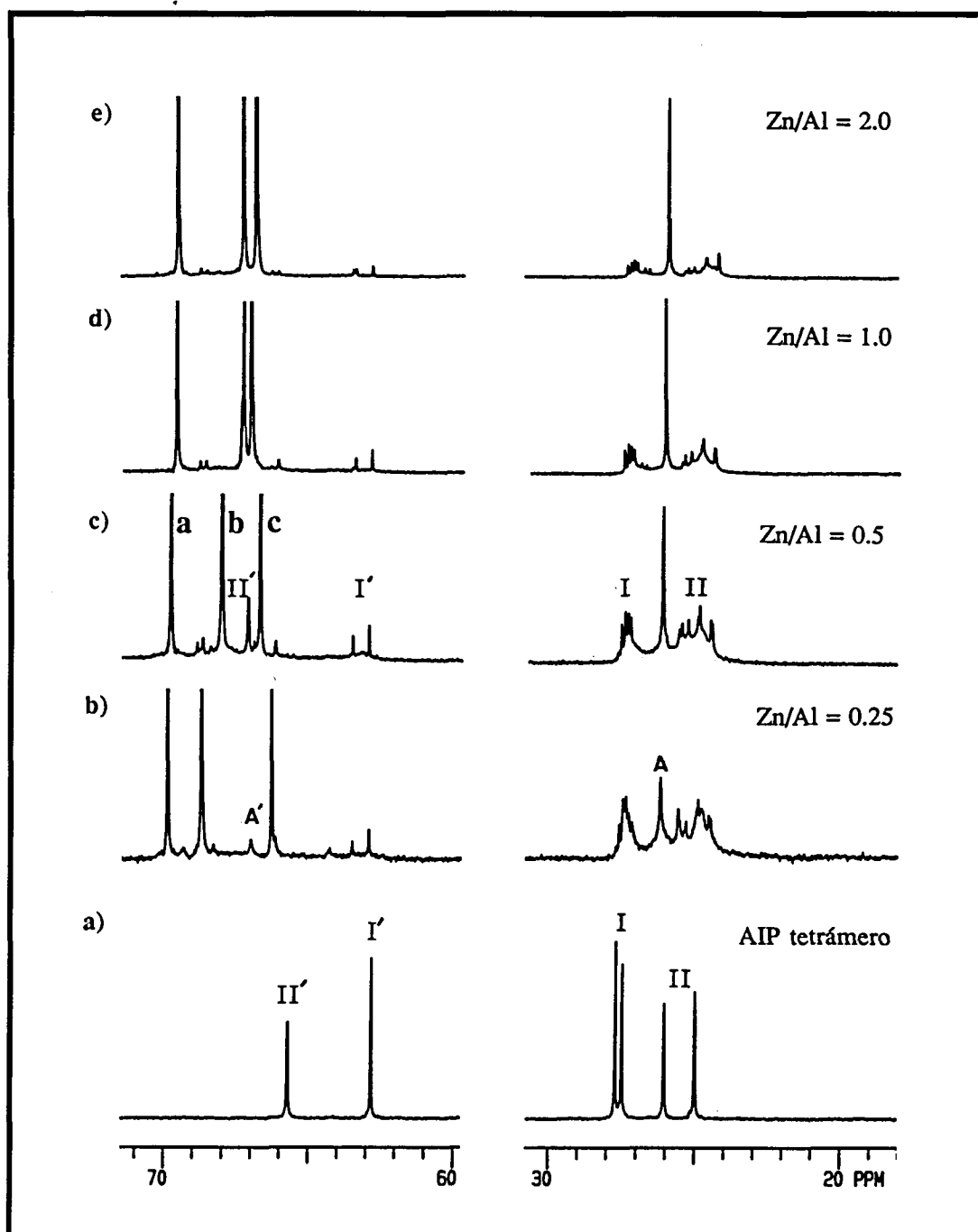


Figura 86. - Región de 70 a 60 y de 30 a 20 ppm de los espectros de RMN de ¹³C del AIP (a) y de las mezclas de reacción entre el AIP y el ZnCl₂-DIGLIET a 100°C utilizando distintas relaciones Zn/Al (b a e). Espectros registrados en TCE-d₂.

Por una parte, las señales que aparecen en los espectros de la mezcla de reacción son las mismas en todo el intervalo de relaciones Zn/Al, variando únicamente en su intensidad relativa. Esto parece indicar, que en ningún momento están presentes cantidades significativas de AIP o de ZnCl₂ sin reaccionar, por lo que la estructura del complejo podría corresponder a un agregado polimérico en donde a medida que aumenta la proporción de cinc, existe un mayor número de enlaces coordinados con este compuesto, tendiéndose a una coordinación total de todos los grupos isopropóxido del AIP, lo cual ocurriría teóricamente para la relación Zn/Al = 3.0.

Otra observación importante, consiste en el hecho de que las señales de los carbonos del DIGLIET (a, b y c) van variando su desplazamiento pero en ningún caso se aproximan a los de la molécula libre, salvo para el caso de la relación Zn/Al = 0.25. Este comportamiento sugiere que las moléculas de DIGLIET también participan coordinativamente en el complejo, indicando que el aducto AIP/ZnCl₂ es coordinativamente insaturado y que posee capacidad para coordinarse con la molécula de monómero por desplazamiento de la molécula de DIGLIET.

Puesto que el espectro de una mezcla de AIP y DIGLIET en el mismo disolvente, demostró que después de un periodo de calentamiento a 100°C el AIP todavía presentaba estructura tetramérica y que el DIGLIET no se había coordinado con el AIP, se llega a la conclusión de que en el complejo la molécula de DIGLIET continúa coordinada al átomo de cinc, apoyando que es éste el punto de coordinación de las moléculas de monómero en el complejo catalítico.

Un estudio más detallado de la señales correspondientes a los carbonos metílicos del complejo (**figura 87**) muestra que existen al menos seis pares de señales, de los cuales tres (1,2 y 3) corresponden a grupos isopropóxido sin coordinar y otros tres (6, 7 y 8) a grupos isopropóxido coordinados. La señal 5, que disminuye su intensidad relativa al aumentar la proporción de cinc, puede corresponder a otro sistema de dos picos en el que uno de ellos quede superpuesto a otra de las señales. La señal 4, de intensidad creciente, no aparece desdoblada posiblemente debido al efecto de la fuerte coordinación con el átomo de cinc o a que posea una mayor movilidad. Es de destacar que la señal 3 solamente aparece a partir

Resultados y discusión: Homopolimerización

de relaciones Zn/Al próximas a 1.0 y que el resto de las señales, a excepción de las señales 4 y 5, parecen guardar la misma proporción relativa entre ellas.

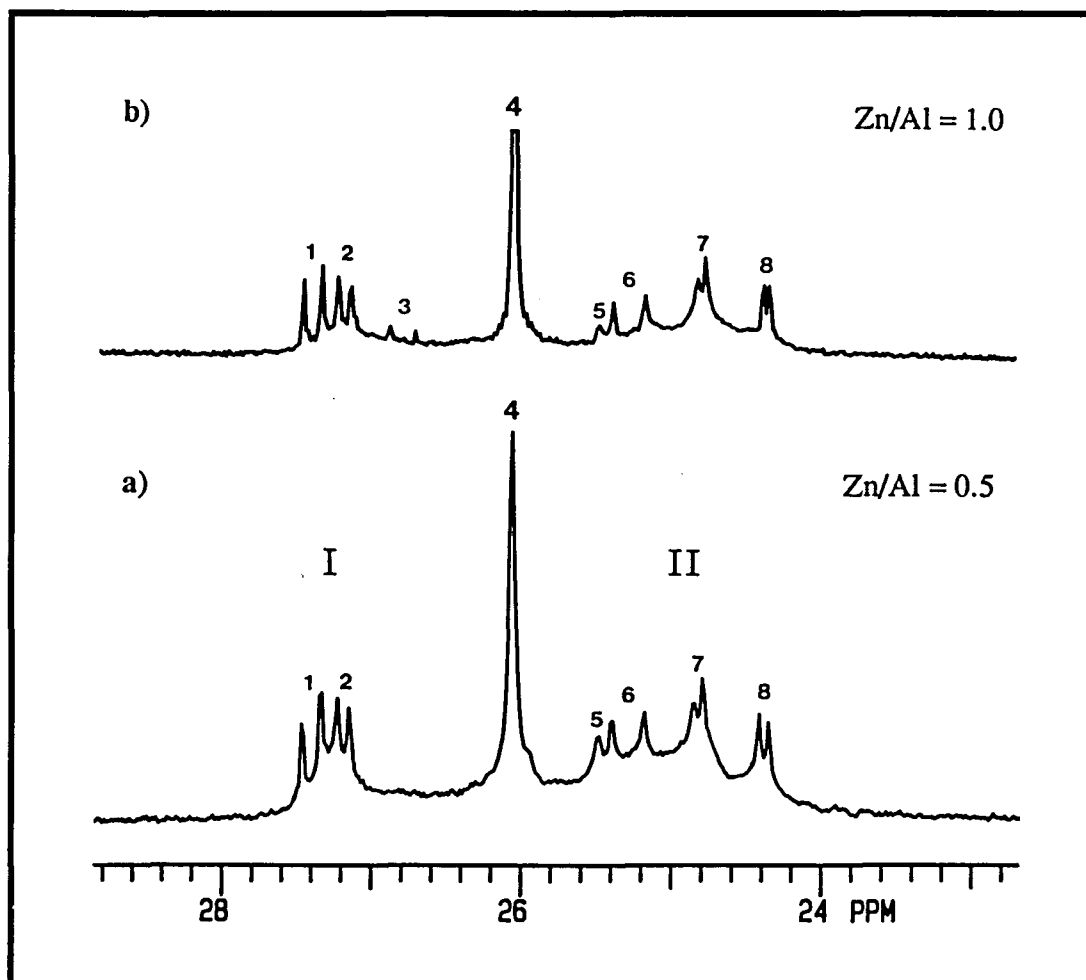


Figura 87.- Región de 29 a 23 ppm del espectro de RMN de ¹³C de los productos de reacción del AIP con el ZnCl₂ para las relaciones Zn/Al a) 0.5 y b) 1.0. Espectros registrados en tetracloroetano deuterado.

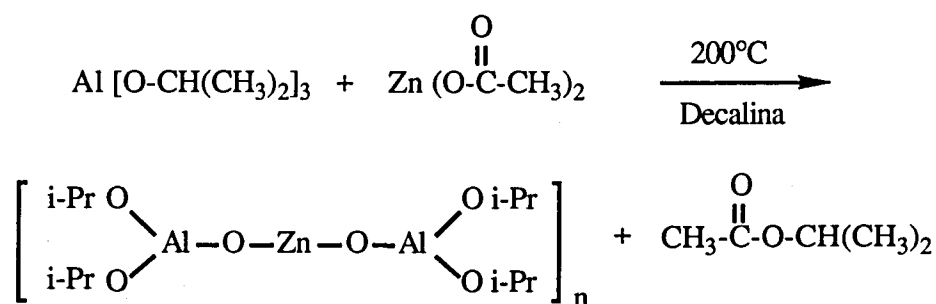
La asignación de estas señales a una estructura determinada no puede realizarse inequívocamente sin un mayor número de datos experimentales; sin embargo, sí pudo descartarse la posibilidad de que algunas de las señales pudieran

corresponder a un determinado porcentaje de AIP trímero, cuya existencia en solución ha sido descrita²⁰⁸.

La resonancia magnética nuclear de ²⁷Al ²¹⁴ del producto de reacción dió en todos los casos una única señal en la región de 2 a 6 ppm (Al acac = 0 ppm) característica de los complejos del Al hexacoordinados^{214,215}, indicando que los átomos de aluminio del iniciador se encuentran coordinativamente saturados, característica que parece descartar una posible coordinación del monómero a través del átomo de aluminio.

P.Teyssié y col.^{216,217} han descrito la preparación de un catalizador de elevada eficacia como iniciador en la polimerización por apertura del anillo, por reacción del AIP y el acetato de cinc a elevada temperatura. Este catalizador se produce mediante una reacción en la que se elimina acetato de isopropilo y se obtiene un μ-oxoalcóxido mixto que contiene el sistema de enlaces Al-O-Zn-O-Al y cuya estructura compleja parece haber sido determinada recientemente⁶⁷ por los mismos autores.

El esquema de esta reacción se muestra a continuación:



Si bien existen evidencias²¹⁶ que soportan que se trata de sistemas iniciadores distintos, pareció interesante realizar la misma reacción sustituyendo el acetato de cinc por cloruro de cinc. La formación del enlace Zn-O-Al por una reacción similar a la anterior debería traducirse en la formación de cloruro de isopropilo como producto de reacción.

Resultados y discusión: Homopolimerización .

Las experiencias se realizaron preparando dos mezclas, una de AIP y acetato de cinc y otra de AIP y cloruro de cinc, en proporciones $Zn/Al = 0.5$. Estas mezclas se sometieron al procedimiento de reacción descrito²¹⁸, realizándose el seguimiento de las mismas por análisis de los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de los productos volátiles formados y mediante la determinación del contenido en Zn, Al y Cl de los productos finales.

En el caso de la reacción con acetato de cinc, el producto obtenido correspondía al descrito por Teyssié y la fracción volátil estaba constituida principalmente por acetato de isopropilo. Este catalizador, según los ensayos realizados, demostró ser activo en la polimerización del FGE.

Por el contrario, el análisis de los volátiles de la reacción con cloruro de cinc, mostró que éstos estaban constituidos mayoritariamente por propileno e isopropanol, detectándose algo de diisopropiléter y solamente una cantidad muy pequeña de cloruro de isopropilo.

El producto resultante de la reacción fue un sólido pulverulento de color amarillento, insoluble en todos los disolventes y que conserva aproximadamente el 90% del cloro inicial. Los análisis efectuados mostraron que no poseía grupos isopropóxido y que correspondía a una composición aproximada de Al₂ Zn O₅ Cl_{1.5}. Este producto de reacción no presentó ninguna actividad catalítica en la polimerización del FGE.

Los resultados obtenidos indican que este producto es una mezcla compleja de óxidos resultantes de la descomposición del AIP y que, a juzgar por los productos volátiles obtenidos, la reacción de intercambio por ruptura del enlace Zn-Cl no tiene lugar en extensión apreciable.

Estas evidencias apoyan la teoría de que las señales observadas anteriormente por RMN corresponden a un complejo del tipo "donor-aceptor" entre el AIP y el ZnCl₂, que posee una estructura compleja donde posiblemente existen varias disposiciones geométricas diferentes alrededor de los átomos de cinc, que serían responsables de la polimerización estereoselectiva y la no estereoselectiva del monómero oxiránico.

Antes de proseguir el estudio analizando por RMN de ¹³C la polimerización del FGE con el sistema iniciador AIP/ZnCl₂, se llevaron a cabo algunas experiencias complementarias con el fin de establecer los procesos que tienen lugar al realizar la polimerización con AIP y con ZnCl₂ aisladamente.

Cuando la experiencia se llevó a cabo con una mezcla de FGE y AIP en relación 1:1 en tetracloroetano deuterado como disolvente, se pudo comprobar que, incluso después de un periodo de calefacción de una hora a 80°C, tanto el monómero como el AIP permanecían inalterados sin que se detectaran en el espectro de RMN de ¹³C señales que indicaran que se había iniciado el proceso de apertura del anillo.

Por otra parte, los desplazamientos de los carbonos y de los protones del AIP y del FGE en la mezcla anterior, no experimentaron ninguna variación. Esto indica claramente, que no existe coordinación del oxígeno oxiránico con los átomos de aluminio del AIP.

Cuando se repitió la experiencia en un disolvente de mayor polaridad y capacidad de coordinación, como es el DIGLIME deuterado, se llegó exactamente a los mismos resultados, lo que permite concluir que el AIP, en estas condiciones, presenta una gran tendencia a permanecer coordinado consigo mismo formando la estructura tetramérica. A temperaturas superiores (100°C) sí se pudo observar la formación de productos oligoméricos para tiempos de reacción elevados.

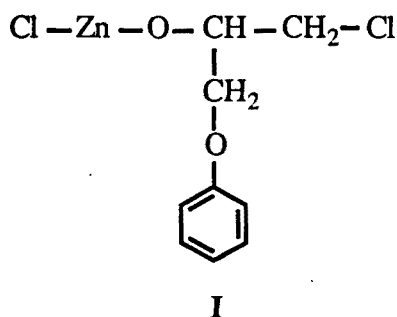
Por el contrario, cuando se preparó una mezcla de FGE y ZnCl₂-DIGLIET en relación 1:1 (en deuterocloroformo), se observó una rápida reacción exotérmica, que producía una coloración anaranjada, en pocos minutos. Para poder estudiar esta reacción la mezcla se preparó a -60°C y se dejó aumentar la temperatura lentamente hasta 20°C.

A esta temperatura, un espectro de RMN de ¹³C, mostró que los dos productos todavía no habían reaccionado, pero que se encontraban parcialmente coordinados, como podía deducirse de la ligera variación en los desplazamientos de los carbonos del FGE y en un desdoblamiento de las señales del espectro de protón.

Cuando se registró el espectro de RMN de ¹³C, después de haber calentado la mezcla a 50°C durante 60 min. se pudo comprobar que había tenido lugar una

Resultados y discusión: Homopolimerización .

reacción, consumiéndose la totalidad del monómero utilizado. En el espectro se observó la aparición de tres nuevas señales a 71.1 (CH), 70.0 (CH₂) y a 46.0 ppm (CH₂-Cl), que por comparación con los desplazamientos de las señales del alcóxido de cinc sintetizado a partir del 1-cloro-3-fenoxipropan-2-ol y los datos descritos en la literatura^{63,204,219}, pueden asignarse a la estructura (I) representada a continuación y que corresponde al producto de la apertura del anillo oxiránico por el cloruro de cinc a través de un mecanismo catiónico (pág. 236).



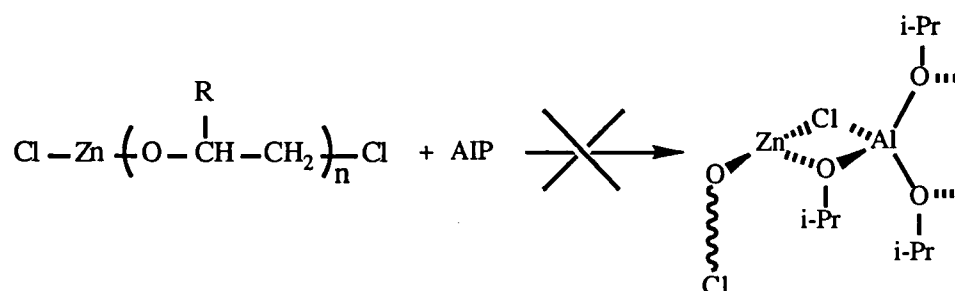
Los desplazamientos de las señales correspondientes al DIGLIET coinciden con las de la molécula libre, indicando que el cloruro de cinc se ha coordinado preferentemente con la molécula de FGE a través del oxígeno oxiránico (de mayor basicidad), para posteriormente producir la apertura del anillo.

Una observación de especial relevancia es que, después de la coordinación del cloruro de cinc, solamente tiene lugar la apertura β ("normal") del anillo oxiránico, puesto que las señales de los carbonos del isómero procedente de la apertura α no se detectan en el espectro.

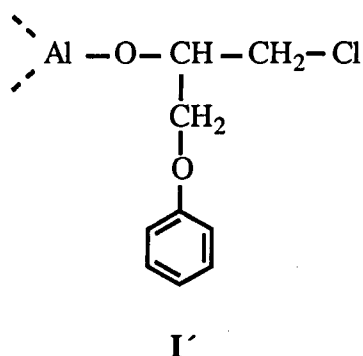
Otra experiencia que aportó resultados interesantes, consistió en añadir AIP a la mezcla de reacción anterior (en una relación Zn/Al = 1.0) y calentarla a 50° C. Los espectros de RMN de ¹³C registrados a lo largo del tiempo, muestran que el AIP permanece inalterado y solamente a partir de las 24h se detectan algunas señales de pequeña intensidad que pudieran atribuirse a la formación del aducto entre el cinc y el aluminio. Este comportamiento parece indicar que el menor carácter de ácido de Lewis del cloroalcóxido de cinc (Cl-Zn-O-R), hace que éste no pueda coordinarse con el AIP con la misma facilidad con que lo hace el cloruro de cinc.

Consideraciones sobre el mecanismo

Estos resultados parecen descartar el mecanismo propuesto por Jedlinski para explicar la incorporación de grupos halogenados en el proceso de iniciación de la cadena polimérica, a través de la formación de un aducto entre el cloroalcóxido de cinc (**I**) y el AIP, ya que parecen indicar que este proceso no tiene lugar o está muy desfavorecido.



En el espectro de RMN de ¹³C, además de las señales del cloroalcóxido de cinc, se pueden observar otras de menor intensidad, a 70.2 (CH), 69.6 (CH₂) y 48.0 ppm (CH₂-Cl), cuyos desplazamientos coinciden con los del producto sintetizado en la reacción entre el 1-cloro-3-fenoxipropan-2-ol y el AIP, por lo que pueden asignarse a la estructura **I'**, representada a continuación, que posiblemente se ha formado como producto de una reacción de intercambio de los grupos alcóxido entre el alcóxido de cinc y el isopropóxido de aluminio.



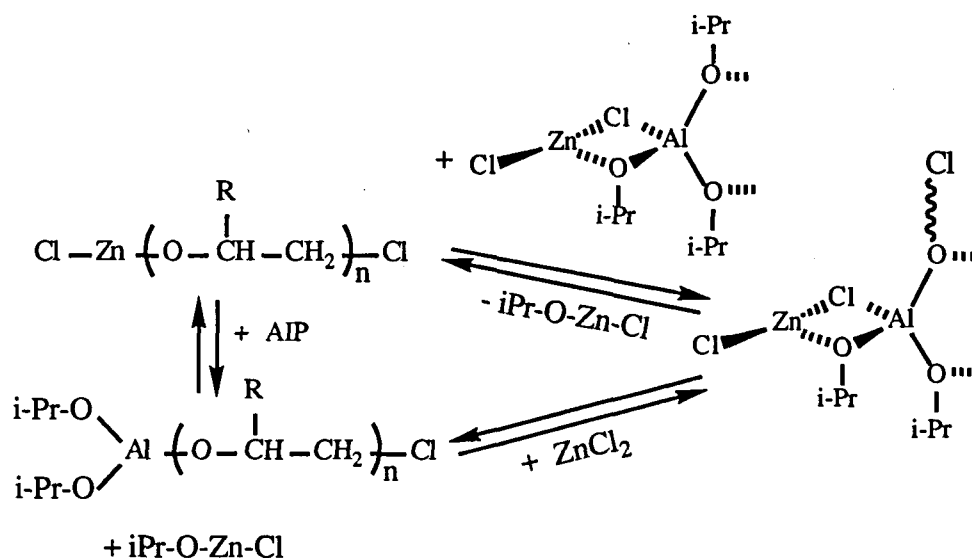
Esta reacción de intercambio de grupos alcóxido entre distintos metales o entre un alcóxido y un alcohol o un ácido, es característica de este tipo de derivados

Resultados y discusión: Homopolimerización .

metálicos¹⁰⁵ y permite proponer otro posible mecanismo para explicar la incorporación de los grupos halogenados.

Este mecanismo se basa en que el nuevo alcóxido de aluminio generado a través de dicha reacción de intercambio, puede participar también en la formación del aducto iniciador. De esta forma el grupo halogenado quedaría incorporado en el catalizador y podría actuar como iniciador de la polimerización del mismo modo en que lo hace el grupo isopropóxido siguiendo el mismo mecanismo indicado anteriormente (pág. 234).

Este proceso paralelo de formación de especies activas con grupos halogenados se puede resumir en el sistema de reacciones de equilibrio que se muestra a continuación:

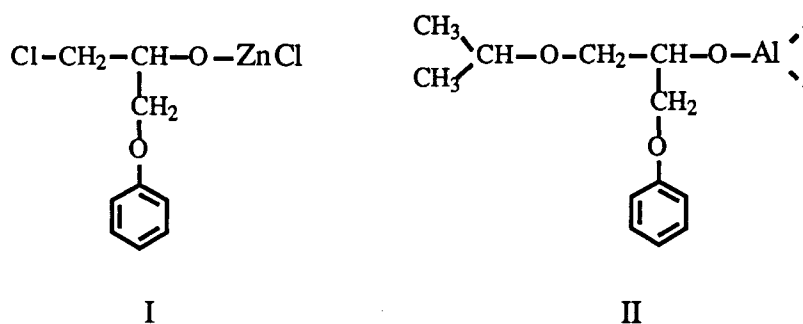


Finalmente se realizaron una serie de experiencias en las que se prepararon mezclas de AIP, ZnCl₂ y FGE en relación (1:1:1), utilizando como disolventes tetracloroetano deuterado y DIGLIME deuterado, éste último por ser muy parecido en propiedades y características al disolvente utilizado para la polimerización (DIGLIET).

Cuando la mezcla de los iniciadores y el monómero se calentó a 100°C durante 5 minutos, el espectro de RMN de ¹³C de la mezcla resultante mostró que el AIP continuaba en su forma tetramérica, sin que se detectara la formación del

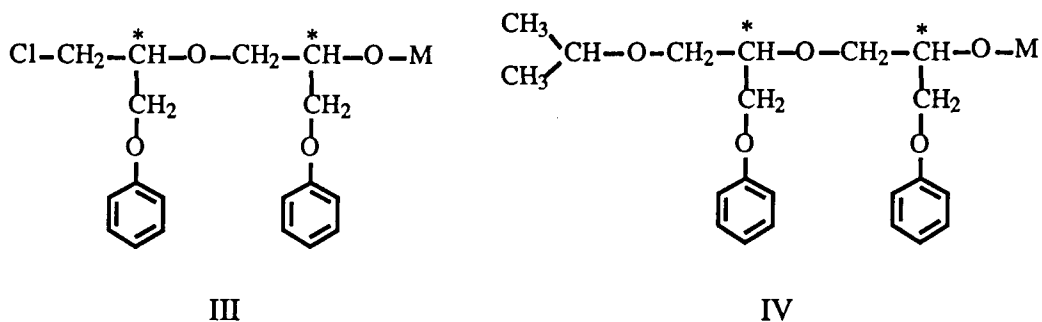
Consideraciones sobre el mecanismo

complejo iniciador en cantidades apreciables. Sin embargo, pudo comprobarse que gran parte del monómero se había consumido, formándose, a través del mecanismo catiónico, el derivado halogenado (I) cuya estructura ha sido establecida anteriormente (pág. 248).



Cuando la mezcla se calentó durante más tiempo hasta la consumición total del monómero, el espectro del producto resultante muestra un grupo de señales de gran intensidad, algunas de las cuales corresponden al derivado halogenado de cinc antes mencionado (I) y las restantes, que aparecen a 72.4 (CH), 72.2 (CH), 72.0 (CH₂) 69.2 (CH₂) y 22.0 ppm (CH₃), pueden asignarse al compuesto (II) por comparación con los desplazamientos del alcóxido de aluminio sintetizado por reacción del 1-fenoxi-3-isopropoxipropan-2-ol con el AIP.

En el espectro pueden observarse otras señales de menor intensidad a 78.0 (CH), 73.5 (CH), 71.2(CH₂) 68.9 (CH₂), 66.8 (CH₂), 43.2 (CH₂-Cl) y 21.6 ppm (CH₃). Estas señales, en la mayoría de los casos aparecen como dos picos muy próximos y de igual intensidad, por lo que de acuerdo con los desplazamientos observados para los compuestos modelo, pueden ser asignados a las estructuras (III y IV) que se muestran a continuación.



Resultados y discusión: Homopolimerización .

De estos dos compuestos, que se encuentran aproximadamente en relación 1:1, el compuesto **IV** aumenta su proporción relativa cuando se añade una nueva cantidad de monómero y se calienta la mezcla hasta su reacción total.

En todos los espectros, además de la señal ya mencionada a 21.6 ppm, pueden observarse señales metílicas de intensidad variable a 30.4, 26.3, 25.9, 24.9, 24.4 y 18.7 ppm que corresponden a los distintos grupos isopropóxido de los compuestos citados anteriormente y que suponen la total consumición del iniciador puesto que la relación monómero/Zn/Al empleada fue de (1:1:1).

Otra observación destacable consiste en el hecho de que, desde los primeros momentos de la reacción, las señales de los carbonos del DIGLIET coinciden con las del disolvente libre, lo cual indica que se ha producido la coordinación del monómero sobre el complejo iniciador con el consiguiente desplazamiento de la molécula de DIGLIET.

La experiencia de polimerización del FGE se repitió nuevamente, pero esta vez añadiendo el monómero después de haber calentado la mezcla de AIP y ZnCl₂ y de haberse formado el aducto. En este caso se utilizó la relación Zn/Al = 0.5 y una mayor proporción de monómero (relación monómero/Al = 2.0).

Después de un periodo de calefacción de 10 min. a 100°C se comprueba que aproximadamente el 50% del monómero ha reaccionado. En el espectro de RMN de ¹³C se observa que las señales metílicas correspondientes al complejo iniciador han variado substancialmente, detectándose, además de la que aparece a 26.0 ppm correspondiente al aducto (señal **4** en el espectro de la **figura 87**), otras tres señales metílicas de gran intensidad a 26.7, 26.2 y 25.7 ppm. Este comportamiento, junto con el hecho de que las señales del DIGLIET corresponden también en este caso a las del disolvente libre, parece indicar que se ha producido la coordinación del monómero y que se ha iniciado el proceso de apertura del anillo oxiránico.

En el espectro, además de una serie de señales de muy baja intensidad que se pueden asignar al compuesto **II**, pueden observarse otras señales de intensidad superior, de las cuales las que aparecen a 71.1 (CH), 70.0 (CH₂) y 46.0 ppm (CH₂-Cl) corresponden al compuesto **I**. El resto de las señales, que aparecen a 70.2 (CH),

69.6 (CH₂) y 48.0 ppm (CH₂-Cl), coinciden con los desplazamientos del compuesto I' según lo establecido anteriormente en la página 253.

Esta observación, teniendo en cuenta que la proporción de las especies I' es aproximadamente el doble que el de las especies I, parece confirmar la existencia de la reacción de intercambio propuesta anteriormente (págs. 253-254) entre el alcóxido halogenado de cinc y el AIP. La mayor proporción en este caso de las especies I' estaría de acuerdo con el hecho de que la relación Zn/Al utilizada en esta experiencia (Zn/Al = 0.5), es inferior a la empleada en el ensayo de la página 252.

Cuando la misma mezcla de reactivos se calienta hasta la total consumición del monómero, en el espectro de RMN se observa la aparición de las señales correspondientes a las especies III y IV, junto con una notable disminución de las señales de la especie I'. Asimismo se observa la desaparición de las señales del aducto iniciador y la aparición de las señales metílicas descritas anteriormente (pág. 256).

Es de destacar, que al realizar todas estas experiencias en DIGLIME-d₁₄ en lugar del tetracloroetano-d₂, no se observaron más cambios que una ligera variación en el desplazamiento de las distintas especies, atribuible a la distinta naturaleza del disolvente.

De los diferentes comportamientos observados en las experiencias realizadas hasta ahora pueden extraerse las siguientes conclusiones sobre el proceso de polimerización:

- a) El AIP y el cloruro de cinc reaccionan para dar un complejo del tipo donor-aceptor de estructura compleja y posiblemente polimérica. El proceso de formación de este aducto se ve favorecido por la temperatura, siendo considerablemente rápido a 100°C.
- b) En presencia del sistema iniciador AIP/ZnCl₂, el monómero es atacado por el cloruro de cinc para formar oligómeros clorados en los que el halógeno se encuentra unido principalmente a un carbono primario.

Resultados y discusión: Homopolimerización

c) La reacción entre el AIP y el ZnCl₂ para formar el complejo iniciador empieza a producirse con posterioridad al inicio de la reacción entre el cloruro de cinc y el FGE, indicando que existe un periodo de inducción en la formación de las especies estereoregularmente activas y que éste viene acompañado de un proceso de oligomerización importante.

d) El FGE se coordina al complejo iniciador por el átomo de cinc, desplazando de éste a la molécula de DIGLIET. Simultáneamente con el proceso de coordinación y de apertura del anillo oxiránico se produce un cambio en la estructura del iniciador debido a la incorporación de las nuevas especies.

e) A partir de los oligómeros halogenados, formados en la primera etapa de la reacción, se produce una reacción de intercambio entre éstos y los diferentes alcóxidos de aluminio, que da lugar, de forma paralela, a un nuevo tipo de complejo iniciador que presumiblemente es el responsable de la presencia de grupos halogenados iniciales en un determinado porcentaje de cadenas de polímero.

Los últimos estudios de RMN sobre las especies activas se dirigieron a establecer la función del agua como coiniciador en la polimerización.

El efecto beneficioso de la presencia de cantidades catalíticas de agua y otros compuestos protónicos se ha descrito para numerosos sistemas catalíticos y sobre todo para las polimerizaciones llevadas a cabo con alquilo de aluminio o de cinc. Este efecto se traduce generalmente en un incremento del peso molecular del polímero y en aumento de su cristalinidad.

La función del agua en estos casos y también en el de las polimerizaciones con alcóxidos metálicos, se ha establecido que consiste en producir una hidrólisis parcial de los grupos alquilo o alcoxilo para formar nuevas especies que contienen enlaces M-O-M. La actividad catalítica de estos complejos está relacionada con su estequiometría y depende de la proporción de agua empleada.

En la mayoría de los casos la máxima actividad catalítica se alcanza para relaciones molares agua/compuesto metálico comprendidas entre 1.0 y 1.5, decreciendo rápidamente para proporciones de agua superiores^{1,201}.

Los ensayos realizados por RMN de ¹H y ¹³C de mezclas de AIP y agua en relación (1:1) mostraron la presencia de las mismas señales correspondientes al AIP tetramero y otras nuevas atribuibles al isopropanol formado en la hidrólisis parcial. Hay que destacar que el producto de reacción entre ambos compuestos contiene un precipitado coloidal, que posiblemente esté constituido por los óxidos-alcóxido formados en la reacción y que posiblemente no sean detectables en estas condiciones por RMN.

Cuando se añadió la misma proporción de agua sobre una disolución que contiene el aducto entre el AIP y el ZnCl₂, se observó la formación de un precipitado y el espectro de RMN de ¹³C mostró la aparición de una señal de carbono metálico de gran intensidad a 24.6 ppm y una señal de carbono metínico a 66.7 ppm. Estas dos señales no corresponden en desplazamiento a las del isopropanol libre (63.5 y 24.8 ppm), sobre todo para el caso del carbono metínico, por lo que puede pensarse que dicho alcohol, que sí se ha formado como producto de reacción, se encuentra coordinado al átomo de cinc.

De los resultados obtenidos se desprende que el mecanismo de polimerización propuesto anteriormente en la parte introductoria de este capítulo, con las distintas particularidades puestas de manifiesto hasta ahora, parece ser el responsable de la polimerización regio y estereoregular del monómero.

Las distintas evidencias obtenidas en esta parte del trabajo, parecen estar de acuerdo con las observaciones que se han venido realizando tanto en el capítulo de estudio de las variables de reacción, como en los de caracterización de los polímeros resultantes.

Sin embargo, la combinación de los resultados más destacables de estos últimos capítulos, en conexión con el mecanismo propuesto, permite comprender la influencia de algunas de estas variables en el proceso de polimerización, por lo que este aspecto será considerado de forma general en la siguiente parte de este capítulo.

Resultados y discusión: Homopolimerización

Influencia de la relación Zn/Al en el mecanismo de polimerización.

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente (págs. 245 a 248) la composición del complejo iniciador varía con la relación Zn/Al. Este cambio parece que transcurre sin que se modifique substancialmente la estructura de cada una de las diferentes partes del iniciador, pero variando de forma progresiva la proporción entre cada una de ellas.

De esta forma, la estructura de las cadenas de polímero resultante para las fracciones soluble e insoluble del PFGE, considerando su tacticidad y regioregularidad, permanece prácticamente invariable para de las distintas relaciones Zn/Al. Sin embargo, estas fracciones sí se ven marcadamente influenciadas en cuanto a su conversión, peso molecular y naturaleza de los extremos de cadena.

El número de especies estereoselectivamente activas formadas parece que va aumentando progresivamente a medida que lo hace la relación Zn/Al, como se deduce de la marcada disminución del peso molecular de la fracción insoluble al aumentar la proporción de cloruro de cinc (págs. 32-34). Este comportamiento se mantiene para ambas relaciones monómero/iniciador y en todo el intervalo de temperaturas estudiado (págs. 42 y 51).

Paralelamente, parece que también se produce un incremento en el número de puntos activos no estereoselectivos, que conducen a la formación de la fracción de polímero de estructura atáctica. En el caso de esta fracción, la relación entre la velocidad de propagación y la de terminación de la cadena es desfavorable, con lo que el grado de polimerización alcanzado es generalmente bajo ($GP = 15-30$) y el incremento en el número de especies activas se traduce principalmente en un aumento en la conversión de esta fracción (págs. 27-28).

En todos los casos se ha comprobado que, por debajo de la relación Zn/Al ~ 0.5 , la conversión de polímero isotáctico aumenta considerablemente al incrementar la proporción de cinc. Para esta relación ($Zn/Al = 0.5$) la conversión alcanza un

valor máximo y va disminuyendo progresivamente, de forma más o menos acentuada, al continuar aumentando la proporción de cinc (págs. 48-50).

La evolución de la proporción relativa entre las fracciones soluble e insoluble, por encima de la relación $Zn/Al \sim 0.5$, parece que viene regida por un fenómeno de competencia entre los mecanismos que llevan a los dos tipos de polímeros, originado probablemente por una mayor actividad de los puntos activos no estereoselectivos del iniciador. Esto explicaría los diferentes comportamientos observados, en función de la relación monómero iniciador y de la temperatura, para la conversión de estas dos fracciones (págs. 41-43 y 48-50).

La fracción oligomérica, que acompaña al polímero regular, está originada principalmente por la actuación de los grupos isopropóxido del aducto iniciador, sin la participación del cloruro de cinc. La porción de oligómeros iniciados por el cloruro de cinc durante los primeros momentos de la reacción, de acuerdo con los resultados obtenidos, se incorpora en su mayor parte a la estructura de las fracciones soluble e insoluble a través de un mecanismo de iniciación paralelo (págs. 252-254). Estos oligómeros, que se encuentran presentes también en pequeña proporción en la fracción soluble del polímero, presentan un gran número de uniones irregulares y un elevado porcentaje de estructuras cíclicas (págs. 155, 204-206).

La formación de esta fracción oligomérica es importante para relaciones Zn/Al menores que 0.5, en las que el número de especies activas del iniciador es todavía considerablemente bajo. Su grado de conversión disminuye rápidamente hasta alcanzar un valor mínimo a $Zn/Al = 0.5$ que se mantiene para relaciones superiores con la excepción de un ligero aumento que se produce a partir de $Zn/Al \sim 1.0$, (págs. 27-28, 49).

El distinto comportamiento del sistema de polimerización en función de la relación Zn/Al se puso de manifiesto también en la naturaleza y proporción de los distintos extremos de cadena, así como en el contenido de uniones irregulares.

La estructura de la fracción isotáctica del PFGE, si bien no ha podido ser estudiada en profundidad debido a su elevado peso molecular y a su relativa insolubilidad, se ha puesto de manifiesto que está formada por unidades monoméricas unidas de forma regular y con disposición isotáctica (pág. 190). Las

Resultados y discusión: Homopolimerización .

cadena contienen grupos isopropóxido y grupos hidroxilo como inicio y finales de las mismas (pág. 154). También se ha puesto de manifiesto la presencia de un porcentaje de grupos halogenados inicio de cadena que, teniendo en cuenta el peso molecular de esta fracción (calculado de forma aproximada por SEC; pág. 210-211), va aumentando a medida que lo hace la relación Zn/Al utilizada (pág. 55).

En el caso de la fracción soluble, la proporción de los distintos grupos finales sí pudo cuantificarse (pág. 190-200) y su evolución con la relación Zn/Al se recoge en la **figura 88**, donde se expresa el tanto por ciento de cadenas con extremos -Cl, -O-iPr y -OH, calculado a partir de los pesos moleculares promedio obtenidos por SEC.

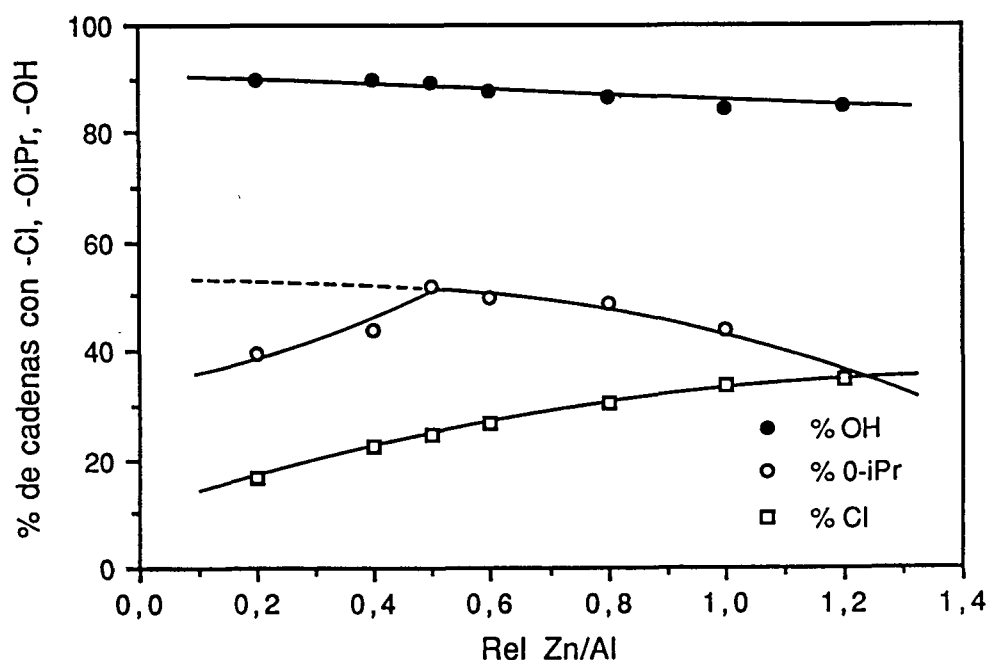


Figura 88.- Evolución del porcentaje de cadenas con extremos -Cl, -O-iPr y -OH, en función de la relación Zn/Al para la fracción soluble del PFGE.

Como puede comprobarse en dicha figura, la suma de los porcentajes calculados de los grupos inicio de cadena (Cl y O-iPr), coincide razonablemente con

el porcentaje de los grupos finales -OH. Los valores totales calculados para los dos tipos de extremos (inicial y final) no coinciden exactamente con el teórico (100%) posiblemente debido en parte al error experimental de la cuantificación y de la determinación de los pesos moleculares y también, a la posible presencia de un pequeño porcentaje de oligómeros con estructura macrocíclica.

Es de destacar que, para relaciones Zn/Al menores de 0.5, el porcentaje de grupos isopropóxido calculados es menor que el real. Esto es debido a que la cuantificación se ha realizado a partir de las señales de los grupos isopropilo de las diadas iniciales regulares y en ese intervalo de relaciones Zn/Al existe una proporción importante de secuencias irregulares que producen otras señales a un desplazamiento ligeramente superior y que no pudieron ser cuantificadas por aparecer superpuestas en muchos de los casos a las señales de los restos de disolvente. En ese intervalo la proporción de grupos isopropóxido total se ha representado de forma aproximada mediante un trazo discontinuo.

De esta misma figura se deduce que la práctica totalidad de las cadenas finaliza con un grupo OH (unido a un carbono secundario). El análisis de los grupos iniciales de la cadena lleva a concluir, como ya se ha indicado anteriormente, que existe una competencia entre el mecanismo de iniciación con el grupo isopropóxido y el que implica a grupos oligoméricos halogenados. Puede observarse que la participación de este último mecanismo va aumentando progresivamente a medida que lo hace la proporción de cinc, de la misma forma que sucedía para la fracción isotáctica del polímero.

Este aspecto, en conexión con los resultados sobre el proceso de oligomerización discutidos en las páginas 56 a 59 y con los de los ensayos realizados con el iniciador (pág. 257-258), indica que durante los primeros momentos de la reacción se produce un proceso de oligomerización iniciado por el cloruro de cinc, tanto más importante cuanto mayor es la relación Zn/Al utilizada. La proporción de estos oligómeros halogenados es la que parece determinar el porcentaje de incorporación de grupos halogenados en el proceso de iniciación.

La cuantificación de las uniones irregulares indica, que por debajo de la relación Zn/Al = 0.5 se produce un importante incremento en el porcentaje de las

Resultados y discusión: Homopolimerización .

mismas (pág. 200 a 206). Este incremento, como se ha comentado anteriormente, es también paralelo al aumento en la conversión de la fracción oligomérica.

De acuerdo con los resultados obtenidos sobre la estructura y composición del iniciador, este comportamiento podría explicarse en los siguientes términos:

La composición del aducto iniciador, que puede representarse simplificada como $(\text{ZnCl}_2)_n(\text{AIP})_m$, va variando progresivamente a medida que se modifica la relación Zn/Al empleada. De esta forma existen zonas del aducto donde la molécula de cloruro de cinc se encuentra rodeada de moléculas de isopropóxido de aluminio y otras zonas que están formadas únicamente por varias moléculas de isopropóxido de aluminio.

Las primeras, son las que poseen la capacidad para iniciar la polimerización mediante un mecanismo coordinativo, que conduce al polímero isotáctico solamente cuando la disposición tridimensional posibilita la inducción quiral de la reacción, obteniéndose polímero atáctico para el resto de los casos.

Las segundas, poseen un comportamiento similar al de la molécula tetramérica del AIP y sólo son capaces de producir oligómeros a través de un mecanismo catiónico.

Esta estructura hace que para relaciones Zn/Al bajas, en las que existen pocas moléculas de cloruro de cinc, se observe una extensa oligomerización y la formación de polímeros de bajo peso molecular con un elevado porcentaje de uniones irregulares. Al mismo tiempo, las conversiones en polímero regular isotáctico son bajas, aunque de elevado peso molecular debido al pequeño número de zonas de iniciación estereoselectiva.

Al aumentar la proporción de cloruro de cinc, la relación m/n en el aducto $(\text{ZnCl}_2)_n(\text{AIP})_m$, va cambiando hasta que se llega a un valor a partir del cual prácticamente todas las zonas del iniciador son del primer tipo, de forma que predomina el mecanismo coordinativo y dejan de producirse reacciones de oligomerización.

Esta condición, que se cumple según los datos experimentales para una relación Zn/Al alrededor de 0.5, parece ser la responsable de que tanto la proporción

Consideraciones sobre el mecanismo

de oligómeros como la de uniones irregulares sea pequeña y se mantenga constante al menos en el intervalo comprendido entre los valores 0.5 y 1.0.

A partir de la relación $\text{Zn/Al} \sim 1.0$ vuelve a observarse un incremento, esta vez mucho menos pronunciado, en la conversión de la fracción oligomérica y en el porcentaje de irregularidades. Al mismo tiempo, la conversión en fracción insoluble empieza a disminuir marcadamente, comportamiento que se acentúa especialmente a 120°C (pág. 41) y a relaciones Zn/Al elevadas. Este cambio puede explicarse utilizando los mismos argumentos empleados anteriormente, considerando que se va produciendo una excesiva coordinación de moléculas de cloruro de cinc, que dificulta la polimerización estereoselectiva y facilita nuevamente los procesos de oligomerización.

Todas estas consideraciones pueden resumirse concluyendo que existen tres intervalos en la relación Zn/Al diferenciados por los distintos procesos que se desarrollan.

- a) Para relaciones Zn/Al menores de 0.5, se produce una gran cantidad de oligómeros y la fracción soluble del PFGE es de bajo peso molecular y con un elevado porcentaje de irregularidades. La conversión en polímero isotáctico es baja.
- b) Para relaciones Zn/Al comprendidas entre 0.5 y 1.0, se produce mayoritariamente polímero regular del cual un elevado porcentaje es isotáctico.
- c) Para relaciones Zn/Al superiores a 1.0, vuelve a aumentar lentamente la proporción de oligómeros y de irregularidades. El porcentaje de polímero isotáctico también va descendiendo.

Influencia del derivado de cinc.

El distinto carácter de ácido de Lewis de los compuestos de cinc utilizados con la estructura ZnX_2 debe, de alguna forma, afectar a la formación del aducto y al

Resultados y discusión: Homopolimerización .

proceso de coordinación del monómero ya que la capacidad para formar un complejo "donor-aceptor" disminuye en el sentido $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} \gg \text{CH}_3 \text{COO}-$ (pág.68).

Esta diferente capacidad de coordinación se puso de manifiesto en los diferentes resultados experimentales obtenidos (págs. 68 a 70). Así, tanto la conversión de polímero isotáctico como el peso molecular de las dos fracciones disminuye en el mismo orden en que lo hace el carácter de ácido de Lewis del derivado de cinc, comportamiento que es especialmente pronunciado para el caso del acetato de cinc.

Una observación importante consiste en el hecho de que, en el mismo sentido, se observa una notable disminución en el porcentaje de cadenas iniciadas con el grupo isopropóxido. Esto parece indicar, que la menor capacidad coordinativa del derivado de cinc hace que la formación del complejo iniciador se produzca más lentamente con lo que el proceso de oligomerización catiónica se da con mayor extensión. Esto explicaría también el incremento observado en el porcentaje de uniones irregulares.

Influencia de la presencia de agua como coiniciador.

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas (págs. 59-67) muestran un distinto comportamiento según se consideren relaciones agua/Al mayores o menores que 1.0.

Para relaciones inferiores o iguales a uno, la conversión del polímero isotáctico aumenta gradualmente mientras que la del polímero atáctico disminuye y la de la fracción oligomérica se mantiene. Sin embargo, para valores superiores a 1.0 (o a 1.5 para la relación $\text{Zn/Al} = 1.0$), disminuye rápidamente la conversión de polímero isotáctico al mismo tiempo que, paralelamente, aumenta la fracción oligomérica. La fracción de polímero atáctico continúa disminuyendo como la hacía en el intervalo anterior.

Los polímeros formados para la relación $\text{agua/Al} = 1.0$ poseen el mismo grado de tacticidad y el mismo porcentaje de irregularidades que los obtenidos en

Consideraciones sobre el mecanismo

condiciones anhidras (págs. 186-206), sin embargo su peso molecular promedio y su conversión son superiores.

También se puede comprobar que a medida que aumenta la proporción de agua utilizada, disminuye el porcentaje de cadenas iniciadas por grupos isopropóxido y aumenta el de iniciadas por unidades halogenadas (pág. 67).

De estos comportamientos parece deducirse, que la hidrólisis de parte de los grupos isopropilo y posiblemente la coordinación de las moléculas de isopropanol formadas, actúa inhibiendo de forma selectiva los centros responsables de la formación del polímero atáctico, de forma que este mecanismo deja de competir con los responsables de la formación del polímero isotáctico. Sin embargo, el hecho de que el peso molecular de la fracción insoluble aumente progresivamente en el intervalo de relaciones agua/Al menor o igual que 1.0, parece indicar que en menor extensión los centros de polimerización estereoselectiva también se van pasivando.

El cambio de comportamiento observado para proporciones superiores de agua puede explicarse en base a una excesiva destrucción del catalizador con la formación de óxidos e hidróxidos de baja actividad. Como resultado de este proceso, la conversión del polímero insoluble desciende rápidamente y empieza a formarse una gran cantidad de oligómeros, reacción que llega a ser la predominante.

El establecimiento del proceso por el cual se produce la pasivación selectiva de los centros que originan el polímero atáctico y el que supone la destrucción de las especies activas precisa, para ser determinado, ulteriores estudios.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ ZnCl_2
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

3. RESULTADOS Y DISCUSION:

COPOLIMERIZACION DEL FGE

Como se ha comentado anteriormente en la introducción, el objetivo perseguido al copolimerizar el fenilglicidiléter con compuestos difuncionales, fue preparar polímeros entrecruzados de características químicas semejantes al polifenilglicidiléter. De entre las distintas técnicas existentes para preparar polímeros entrecruzados²²⁰, se eligió la copolimerización como método que permite controlar el grado de entrecruzamiento de forma sencilla.

Hasta ahora la obtención de poliéteres entrecruzados por este método no ha sido estudiada a fondo, refiriéndose la mayoría de los trabajos publicados solamente a la polimerización de diepóxidos²²¹⁻²²³, utilizando generalmente como iniciadores aniónicos las aminas terciarias, ya que los alcóxidos metálicos han visto limitadas sus aplicaciones debido a su escasa solubilidad en el medio de reacción²²⁴.

Los estudios de copolimerización realizados con iniciadores iónico-coordinativos se refieren generalmente al caso de copolímeros lineales de compuestos monooxiránicos^{70,98-100} y si bien existen algunos trabajos que utilizan compuestos dioxiránicos, en ellos se describen procesos de ciclopimerización²²⁵ o de polimerización selectiva de uno de los grupos oxirano²²⁶, que también conducen, en ambos casos, a polímeros de estructura lineal.

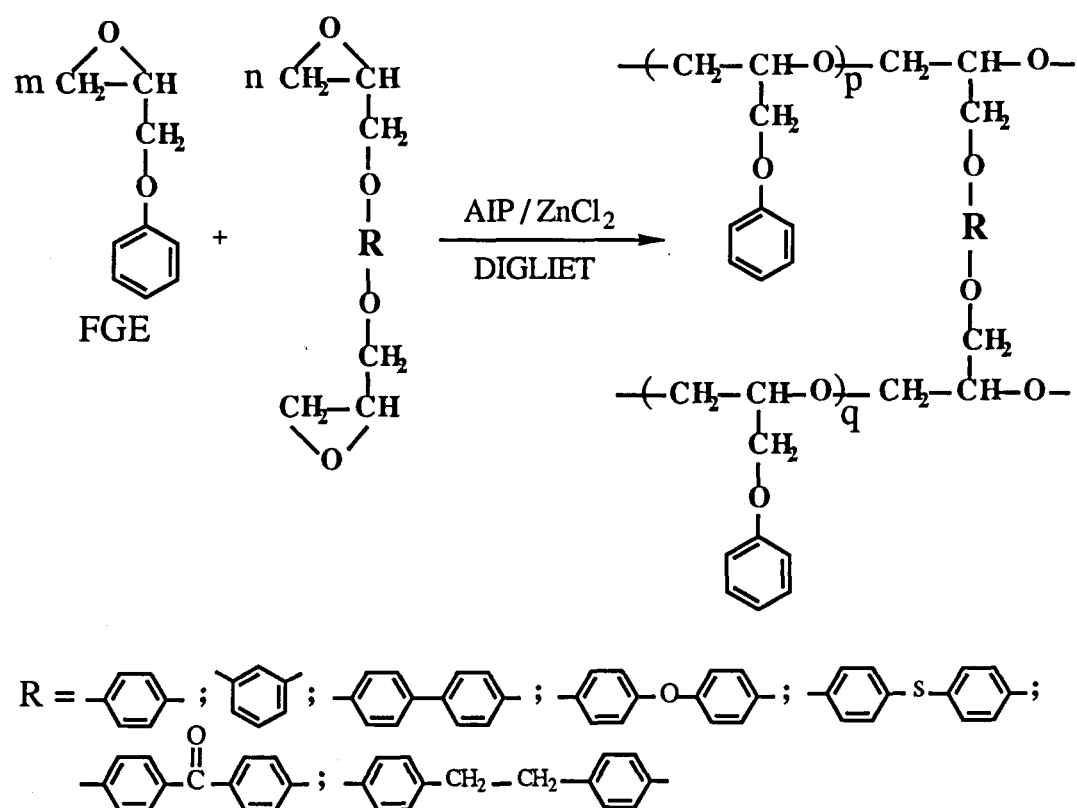
Considerando estos antecedentes y los buenos resultados de regio y estereoregularidad obtenidos en el caso del homopolímero con el sistema iniciador AIP/ZnCl₂, se decidió probar este mismo sistema en el caso de la copolimerización.

Con el fin de que los grupos reactivos participantes en la copolimerización tengan reactividades semejantes, de forma que se evite la incorporación de uno de ellos de forma predominante, se consideraron como agentes de entrecruzamiento,

Resultados y discusión: Copolimerización

diferentes glicidiléteres aromáticos que constituyen una familia de homólogos difuncionales del FGE. La elección de las distintas estructuras, se realizó de forma que permitieran obtener redes tridimensionales con distintos tamaños de retículo.

En la siguiente figura se recogen las estructuras de los agentes de entrecruzamiento utilizados, junto con el esquema general de la copolimerización:



Mediante una serie de experiencias previas realizadas con el diglicidiléter del 1,4-dihidroxibenceno en proporciones del 1, 2, 3, 5, 10 y 25% en equivalentes, se comprobó que la copolimerización procedía con una gelificación significativa de la mezcla, observable desde los primeros momentos de la reacción y que conducía a la formación de una masa compacta al cabo de un periodo de 12-24 h.

En todos los casos las conversiones fueron prácticamente cuantitativas y el copolímero pudo ser separado en dos fracciones.

La primera de ellas resultó ser completamente insoluble en cualquiera de los disolventes ensayados, incluso a elevadas temperaturas. Esta fracción presentaba sin embargo, un rápido hinchamiento en la mayoría de los disolventes, llegando en algunos casos a duplicar o triplicar el volumen original de la muestra. De entre los disolventes que demostraron tener una mayor afinidad por el polímero destacaron los de carácter halogenado y especialmente el 1,1,2,2-tetracloroetano. También pudo observarse que estos copolímeros, obtenidos en forma de pequeños fragmentos irregulares, mantenían su estabilidad dimensional al ser calentados por debajo de su temperatura de degradación.

Todos estos comportamientos^{5,220,224} evidencian el carácter entrecruzado de esta fracción del copolímero.

La segunda fracción, que acompaña en menor proporción al copolímero entrecruzado, resultó ser de bajo peso molecular y soluble en los disolventes habituales, indicando que posee una estructura lineal o ramificada pero sin entrecruzamientos.

El hecho de que no todo el monómero forme parte de la fracción gel puede explicarse en base a los mayores requerimientos que comporta un mecanismo estereoselectivo y que hacen que otros mecanismos de polimerización, con requerimientos menores, actúen de forma competitiva consumiendo parte de los monómeros.

Debido al procedimiento de síntesis empleado, el compuesto difuncional puede poseer los grupos glicidilo con la misma o distinta configuración (RR, SS, RS y SR) en la misma molécula y puesto que cada punto de crecimiento de la cadena polimérica, reacciona específicamente con uno de los enantiómeros presentes en el medio, cuando se produce la incorporación de una molécula difuncional por uno de sus extremos, el otro grupo glicidilo debe esperar a encontrar otra cadena en crecimiento que posea la estereoselectividad adecuada para permitir su incorporación y contribuir así a la formación de copolímero entrecruzado.

Resultados y discusión: Copolimerización

Estos mayores requerimientos, sobre todo cuando reactivos e iniciadores quedan parcialmente inmovilizados por alcanzarse el punto de gelificación, favorecerían que la frecuencia con que se producen las reacciones de terminación de cadena, fuera superior a la de incorporación de nuevas moléculas de monómero, de forma que la proporción de fracción gel no aumentaría considerablemente más allá de este punto.

Cualitativamente, también se puso de manifiesto que el aspecto y propiedades de los copolímeros obtenidos variaba considerablemente en función de la proporción de agente entrecruzante utilizado. Los copolímeros obtenidos con bajas proporciones de compuesto difuncional (1, 2 o 3%) eran sólidos blancos pulverulentos, muy semejantes al homopolímero. Por el contrario, los obtenidos con un 5 o 10% eran sólidos compactos y translúcidos, que poseían propiedades elásticas. Los copolímeros obtenidos con un 25% de compuesto difuncional continuaban teniendo un aspecto semejante a los anteriores, pero habían perdido completamente el carácter elástico, volviéndose quebradizos y de consistencia vítrea.

La evolución de estas propiedades indica^{189,220,224}, como sería de esperar, que el grado de entrecruzamiento de los copolímeros aumenta con el porcentaje de compuesto diglicidílico utilizado.

Las propiedades elásticas de los copolímeros con porcentajes intermedios de compuesto difuncional, son características de polímeros con densidades de entrecruzamiento bajas, como corresponde teóricamente a la relación utilizada entre los dos tipos de monómero; cuando se emplean cantidades mayores de agente entrecruzante (25%) se produce un excesivo grado de entrecruzamiento, que es el responsable de la pérdida de estas propiedades y del carácter quebradizo del copolímero²²⁰.

Con el fin de obtener la máxima conversión en copolímero entrecruzado y teniendo en cuenta la dependencia manifestada por la homopolimerización respecto a las distintas relaciones entre monómero e iniciadores, se llevó a cabo un estudio para establecer las relaciones y condiciones de reacción más propicias. Para ello, se realizaron una serie de experiencias en las que se copolimerizó el FGE con las mismas proporciones de diglicidiléter empleadas anteriormente (1, 2, 3, 5, 10 o 25%

en equivalentes), utilizando relaciones monómero/iniciador 100/1 y 200/1, relaciones Zn/Al = 0.5 y 1.0 y trabajando a 100°C y 8 días de reacción.

Como compuesto difuncional para este estudio modelo, se escogió el diglicidiléter del 4,4'-difeniltioéter por poseer un elemento, el azufre, que permitía evaluar el porcentaje de compuesto difuncional incorporado, de forma sencilla, a través de su determinación por análisis elemental. Los resultados de conversión global y de copolímero insoluble obtenidos en dichas experiencias se recogen en las **figuras 89 a y b**.

Del análisis de dichos resultados, se desprende que las conversiones totales de copolímero son muy similares para ambas relaciones Zn/Al y monómero/iniciador, siendo considerablemente elevadas (85-95%) en todos los casos. Por el contrario, si se comparan las conversiones de la fracción insoluble (copolímero entrecruzado) se advierte un distinto comportamiento en función de la relación Zn/Al.

En ambos casos se observa que las conversiones obtenidas con la relación Zn/Al = 0.5 son superiores a las que se obtienen con la relación Zn/Al = 1.0 cuando la proporción de compuesto difuncional utilizado es baja (~ 1-5 %), produciéndose el comportamiento inverso para valores superiores. Sin embargo, mientras que para la relación mon/inic. 100/1 este cambio en el grado de conversión no se produce hasta proporciones del ~ 15% de compuesto difuncional, para la relación 200/1 éste se puede observar para valores superiores al 5%.

Puesto que como se ha comentado anteriormente los copolímeros con un excesivo grado de entrecruzamiento poseen una fragilidad no deseable para sus aplicaciones, parece más conveniente lograr mayores conversiones en los copolímeros con menor grado de entrecruzamiento y por lo tanto trabajar con la relación Zn/Al = 0.5.

Si comparamos el grado de conversión en función de la relación monómero/iniciador se puede comprobar que son muy similares, excepto para proporciones bajas de compuesto difuncional en las que se observa una conversión ligeramente superior para la relación 200/1.

Resultados y discusión: Copolimerización

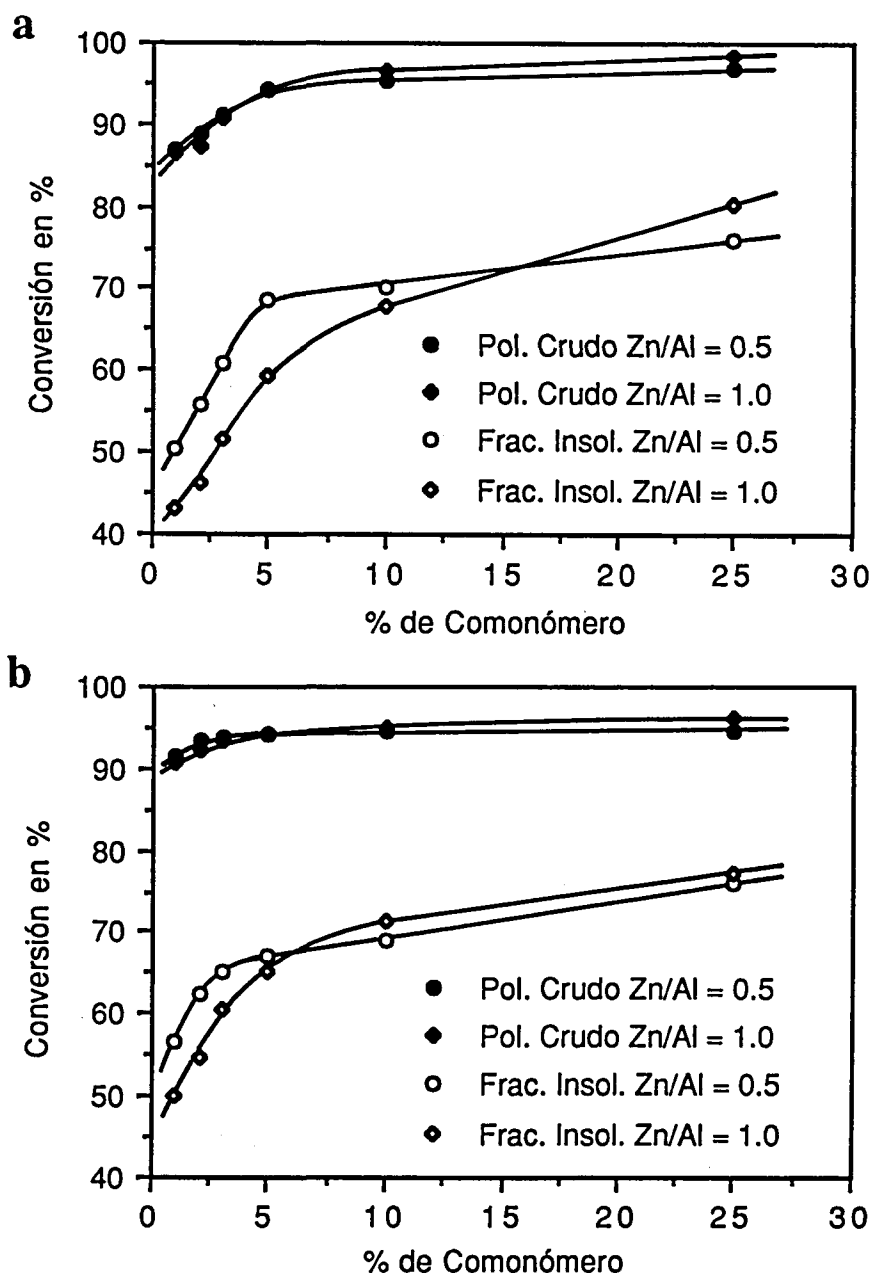


Figura 89 - Conversiones global y de copolímero insoluble, obtenidas por copolimerización del fenilglícidiléter y el diglicidiléter del 4,4'-difeniltioéter en distintas proporciones. Condiciones Zn/Al = 0.5 y 1.0; 100°C y 8 días.

a) Relación monómero/iniciador 100/1; b) 200/1.

El análisis de estos resultados permite concluir que el comportamiento seguido por la reacción de copolimerización es similar al observado para la homopolimerización cuando predomina la proporción de fenilglicidiléter, pero que va apartándose a medida que aumenta la proporción de compuesto difuncional.

Cuando se realizaron los análisis elementales de las distintas muestras y se calculó, a partir del contenido en azufre, el porcentaje de compuesto difuncional presente, se pudo observar que mientras que en las fracciones insolubles éste se había incorporado prácticamente en la misma proporción utilizada (90-100% del teórico), en las fracciones solubles el porcentaje de incorporación era del 60 al 70% independientemente de la proporción de compuesto diglicidílico utilizada.

Consecuentemente, en las aguas de lavado del copolímero crudo debe de eliminarse una porción de compuesto difuncional que permanece sin reaccionar. Esta observación apoya la teoría de que en el proceso de copolimerización existen unos mayores requerimientos para la incorporación de los distintos monómeros, ya que en el proceso de homopolimerización, en las mismas condiciones no se observó la presencia de monómero sin reaccionar en ninguno de los casos.

La menor proporción de compuesto difuncional encontrada en la fracción soluble se explica fácilmente pensando en una estructura ramificada donde la incorporación de un gran número de moléculas de compuesto difuncional aumenta la probabilidad de entrecruzamiento y conduce a copolímeros que aparecen en la fracción insoluble.

A continuación se procedió a realizar la reacción de copolimerización con los distintos diglicidiléteres en las condiciones óptimas, tanto desde el punto de vista de la conversión en polímero entrecruzado, como de la facilidad a la hora de preparar las mezclas de los distintos monómeros e iniciadores. Con estos criterios se decidió llevarlas a cabo con la relación grupo glicidilo/iniciador 100/1 y $Zn/Al = 0.5$.

En cuanto a la proporción de compuesto difuncional se ensayaron sólo las concentraciones del 2, 5 y 10% en equivalentes, por considerar que los valores del 1% y el 3% producen copolímeros de características muy semejantes a los obtenidos con el 2%. Asimismo se eliminó la experiencia con un 25% de compuesto

Resultados y discusión: Copolimerización

difuncional por las razones comentadas anteriormente. Los resultados obtenidos, que se recogen conjuntamente en la **figura 90**, indican dos distintos comportamientos en función de la longitud del resto aromático de los compuestos difuncionales.

Aquellos copolímeros en los cuales el agente entrecruzante posee los dos grupos glicidilo unidos al mismo anillo aromático y que denominaremos copolímeros A, presentan un mismo grado de conversión, inferior al observado para aquellos copolímeros en donde el resto aromático del agente entrecruzante posee dos anillos bencénicos (copolímeros B). Este distinto comportamiento se observa especialmente, cuando se comparan los resultados para la conversión de la fracción insoluble representados en la misma figura.

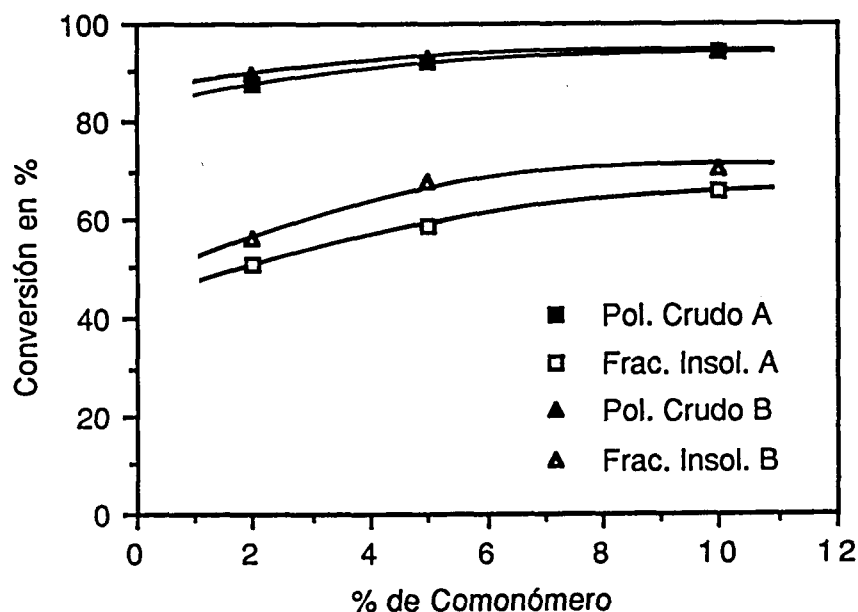


Figura 90.- Conversiones globales y de fracción insoluble obtenidas en la copolimerización del FGE con los distintos diglicidil derivados. Condiciones mon/inic. 100/1, Zn/Al 0.5, 100°C y 8 días de reacción.

Es de destacar también, que el derivado diglicídílico del bifenilo presenta un comportamiento intermedio, si bien mucho más próximo al de los copolímeros B,

posiblemente debido a que dentro de estos últimos es el que presenta una menor longitud en el resto aromático, o también a su elevada rigidez.

Visto este distinto comportamiento y teniendo en cuenta que el estudio modelo se había realizado con un compuesto difuncional representativo de los copolímeros del grupo B, pareció interesante repetir dicha experiencia con un compuesto difuncional del grupo A, con el fin de comprobar si los resultados en este caso eran o no similares a los obtenidos anteriormente.

De esta forma se procedió a copolimerizar el FGE con el diglicidiléter del 1,4-dihidroxibenceno con las mismas proporciones utilizadas en el estudio modelo anterior y ensayando las relaciones $Zn/Al = 0.5$ y 1.0 , grupo glicidilo/iniciador 100/1, a $100^{\circ}C$ y 8 días de reacción.

En la **figura 91** se muestran los resultados obtenidos en esta experiencia.

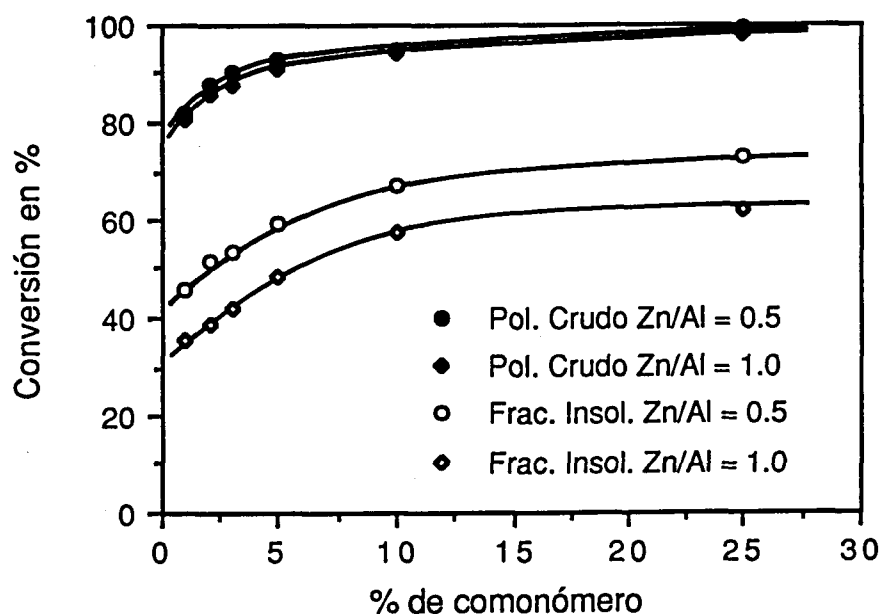


Figura 91.- Conversiones global y en fracción insoluble obtenidas por copolimerización del FGE con el diglicidiléter del 1,4-dihidroxibenceno. Condiciones: mon/inic. 100/1, Zn/Al 0.5 y 1.0, $100^{\circ}C$ y 8 días de reacción.

Resultados y discusión: Copolimerización

Como puede observarse, también en este caso se cumple que la conversión en fracción insoluble es mayor cuando se trabaja con la relación $Zn/Al = 0.5$. Sin embargo, al contrario de lo que ocurría en el caso del copolímero tipo B, este comportamiento se mantiene de forma constante en todo el intervalo de concentraciones del compuesto difuncional.

Esto podría indicar, que para estos agentes entrecruzantes de menor longitud y mayor rigidez, el porcentaje de compuesto difuncional realmente incorporado, por reacción de sus dos grupos oxirano, es inferior que en el caso de los que poseen dos anillos aromáticos unidos a través de un átomo o grupo de átomos que proporcionan una mayor flexibilidad. Estas consideraciones, como se verá más adelante, pudieron ser comprobadas al realizar los respectivos análisis por RMN de ¹³C y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Este menor grado de entrecruzamiento, se manifiesta también de forma cualitativa en las propiedades del copolímero obtenido con un 25% de agente entrecruzante, que presenta un menor grado de fragilidad y que conserva parte de las propiedades elásticas de sus homólogos inferiores.

Los estudios estructurales de los distintos copolímeros, se realizaron fundamentalmente por RMN de ¹³C, en solución de deuteriocloroformo para el caso de las fracciones solubles y en estado de gel (en tetracloroetano-d₂) para las insolubles.

Puesto que los grupos reactivos de los distintos monómeros son idénticos incluyendo la primera porción del resto aromático, el entorno químico de los carbonos de la red polimérica debe ser muy similar, por lo que en principio no es de esperar que sea posible diferenciar si un determinado carbono metínico o metilénico pertenece a una unidad de fenilglícilidiléter o a una de compuesto difuncional.

De esta forma, cuando se estudian los espectros de las fracciones solubles, representados en la **figura 92** por el espectro del copolímero obtenido con un 10% del diglicidiléter del 4,4'-dihidroxidifeniletano, se puede comprobar que en la zona alifática aparecen las mismas señales que se habían observado en el caso del homopolímero y que sólo en la zona aromática pueden distinguirse las señales

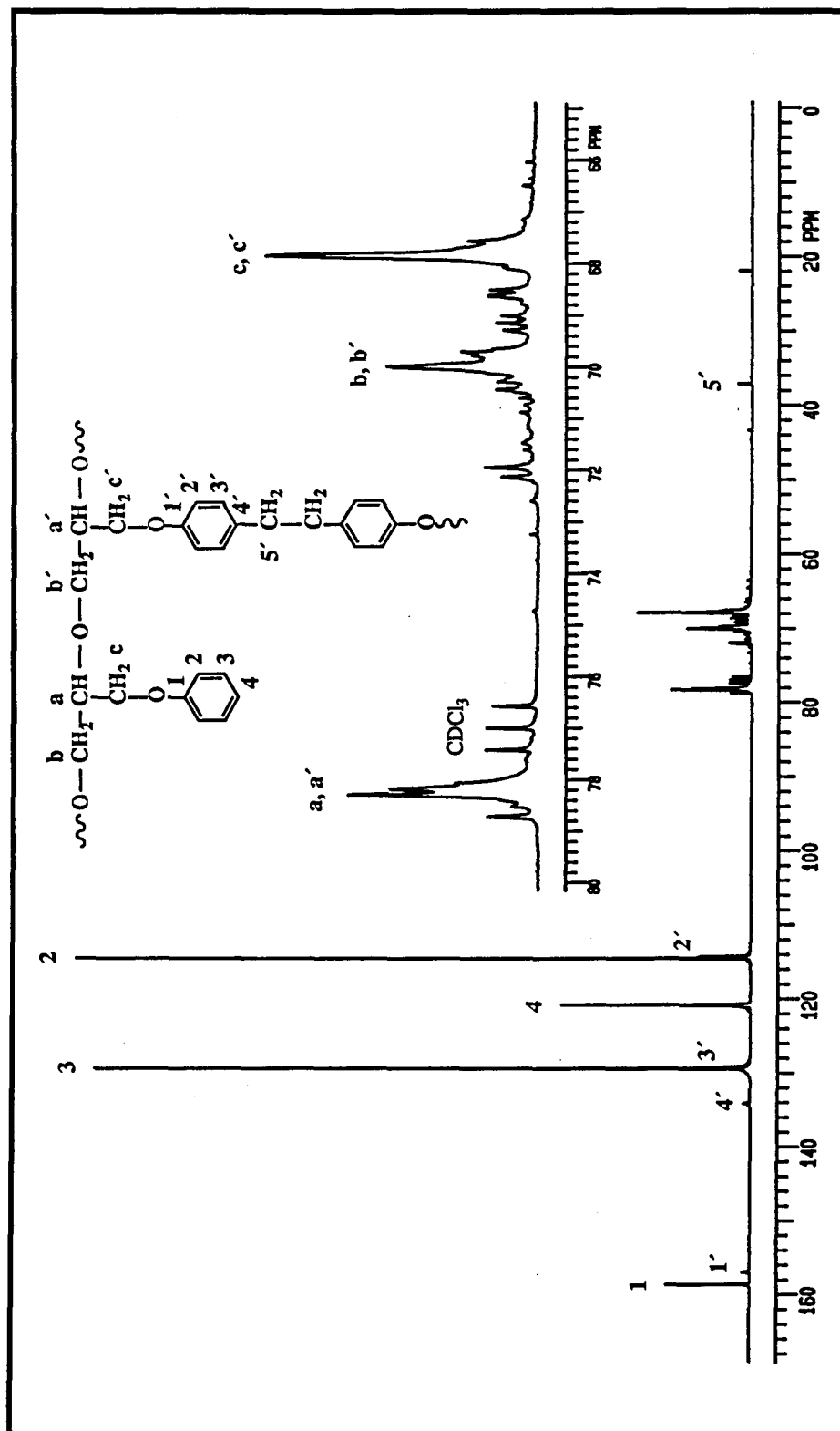


Figura 92 - Espectro de ^{13}C RMN de la fracci3n soluble del cop3lmero de FGE con 10% del diglicidil3ter del 4,4'-dihidroxidifeniletano.

Resultados y discusión: Copolimerización

características de los carbonos aromáticos de los compuestos difuncionales en aquellos casos en que no se superponen con las mayoritarias debidas al FGE. Naturalmente, también se pudieron observar los carbonos metilénicos del resto difeniletano y el carbono carbonílico del resto benzofenónico en los respectivos copolímeros.

Las señales de la zona aromática correspondientes a los restos difuncionales, en todos los casos presentaron desplazamientos químicos coincidentes con los observados en el compuesto diglicídico de partida (ver tabla 5, parte experimental) e intensidades proporcionales al contenido del mismo.

Si se analizan las señales correspondientes a los carbonos metínico y metilénico de la cadena se puede comprobar que, al igual que en el caso del homopolímero, el copolímero es fundamentalmente atáctico, estimándose el porcentaje de diadas isotácticas en aproximadamente el 60%.

En el espectro, también pueden observarse las señales correspondientes a los grupos finales. El hecho de que su intensidad relativa sea similar a la observada en el caso del homopolímero, parece indicar que los pesos moleculares son del mismo orden que los calculados para las fracciones solubles del PFGE (\bar{M}_n 2000-4000) o inferiores en el caso de que predominen las estructuras ramificadas.

Los pesos moleculares no se calcularon, por considerar que tanto el grado de ramificación como la longitud de dichas ramificaciones, podía ser suficientemente grande como para afectar de forma considerable a su volumen hidrodinámico de forma que, tanto la viscosimetría como la cromatografía de exclusión podían llevar a resultados de difícil interpretación para estas fracciones solubles¹⁸⁸.

Los tipos de terminaciones de cadena observados fueron los mismos que los descritos para el PFGE-soluble, es decir, grupos hidroxilo, isopropóxido y en mucha menor proporción, grupos halógeno. En ningún caso se detectaron otras señales que pudieran atribuirse a otros tipos de terminaciones.

En el espectro también pueden identificarse las señales correspondientes a las irregularidades de cadena en proporciones muy similares a las determinadas en el homopolímero, lo que indica que la reactividad del grupo glicídico no se ve afectada

apreciablemente por el hecho de introducir en la cadena unidades con un grupo lateral mucho más voluminoso, comprobándose de hecho que la apertura del anillo oxiránico continúa siendo mayoritariamente la β o "normal".

Teniendo en cuenta lo comentado hasta ahora, puede concluirse que la estructura de esta fracción es similar a la del PFGE-soluble pero con unidades de compuesto difuncional intercaladas de forma aleatoria en la cadena y formando ramificaciones.

Cuando se estudia el comportamiento térmico de esta fracción por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se detecta un cambio de capacidad calorífica que se produce aproximadamente entre -4 y -2°C y que corresponde a la transición vítrea (T_g) del polímero amorfo. La temperatura de transición vítrea observada, en todos los casos fue inferior a la encontrada para las fracciones solubles del homopolímero (pág. 227) lo cual está de acuerdo con la estructura ramificada propuesta para esta fracción, ya que tanto las ramificaciones como el número de extremos de cadena son factores que actúan rebajando la T_g ¹⁹⁸.

Cuando se analizan los espectros de la fracción insoluble, que corresponde al copolímero entrecruzado, también se encuentran numerosas similitudes con los del homopolímero, diferenciándose de éste principalmente por la presencia de las señales de los carbonos aromáticos del agente entrecruzante.

En la **figura 93** se recoge el espectro de RMN de ^{13}C del copolímero obtenido con un 10% de diglicidiléter de la 4,4'-dihidroxibenzofenona, en el cual se indican las asignaciones correspondientes a los distintos carbonos.

Si se analizan las señales de baja intensidad de dicho espectro, se puede comprobar que en la región aromática aparecen las correspondientes a los carbonos de los grupos benzofenona del compuesto difuncional ($1'$, $2'$, $3'$ y $4'$). También se puede observar la señal del carbono carbonílico de dichos grupos ($5'$).

En la región alifática del espectro, se puede comprobar la presencia de las mismas señales que aparecían en el homopolímero para los extremos de cadena isopropóxido e hidroxilo. Además, aparecen dos nuevas señales a 44.3 y 49.8 ppm

Resultados y discusión: Copolimerización

(6 y 7), inexistentes en los espectros del homopolímero (tanto para las fracciones solubles como para las insolubles).

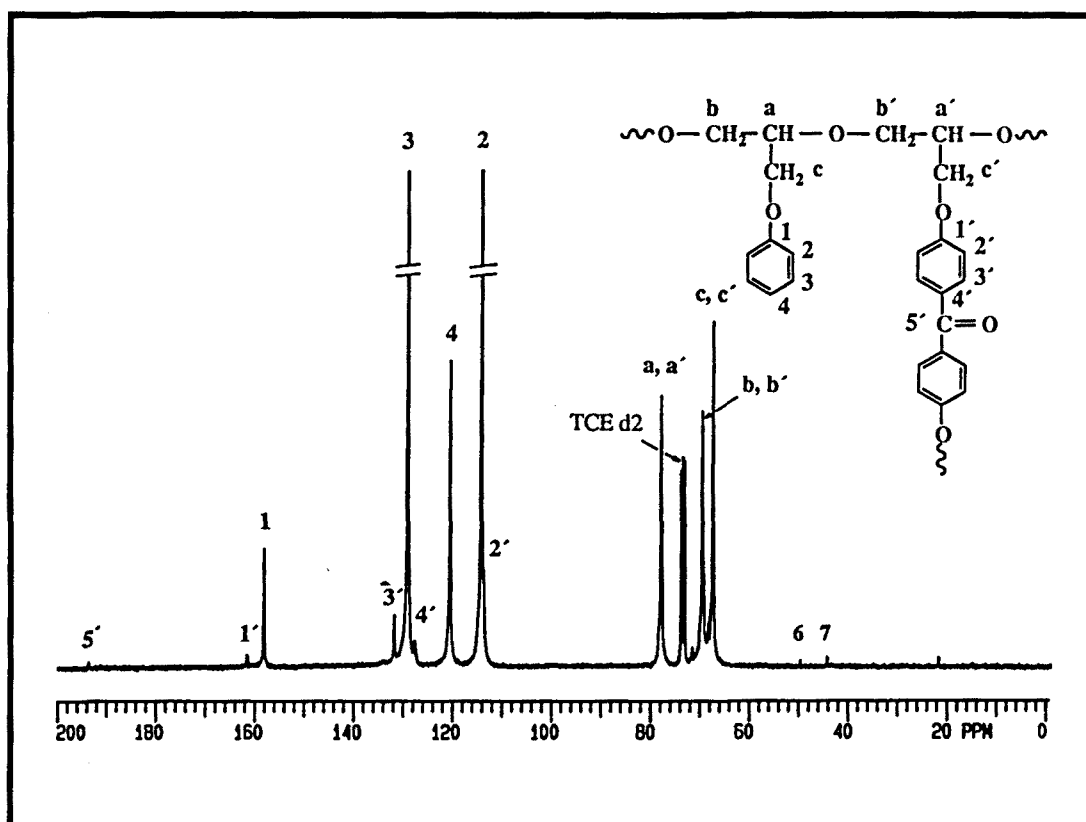


Figura 93.- Espectro de RMN de ¹³C de la fracción insoluble del copolímero obtenido con un 10% de diglicidiléter de la 4,4'-dihidroxibenzofenona, registrado en tetracloroetano-d₂.

Estas dos señales solamente son características del copolímero entrecruzado y su intensidad es directamente proporcional a la cantidad de agente entrecruzante utilizado en la copolimerización, siendo claramente visibles únicamente cuando la proporción empleada de éste es del 10 o del 25% en equivalentes, tal y como se muestra en la figura 94.

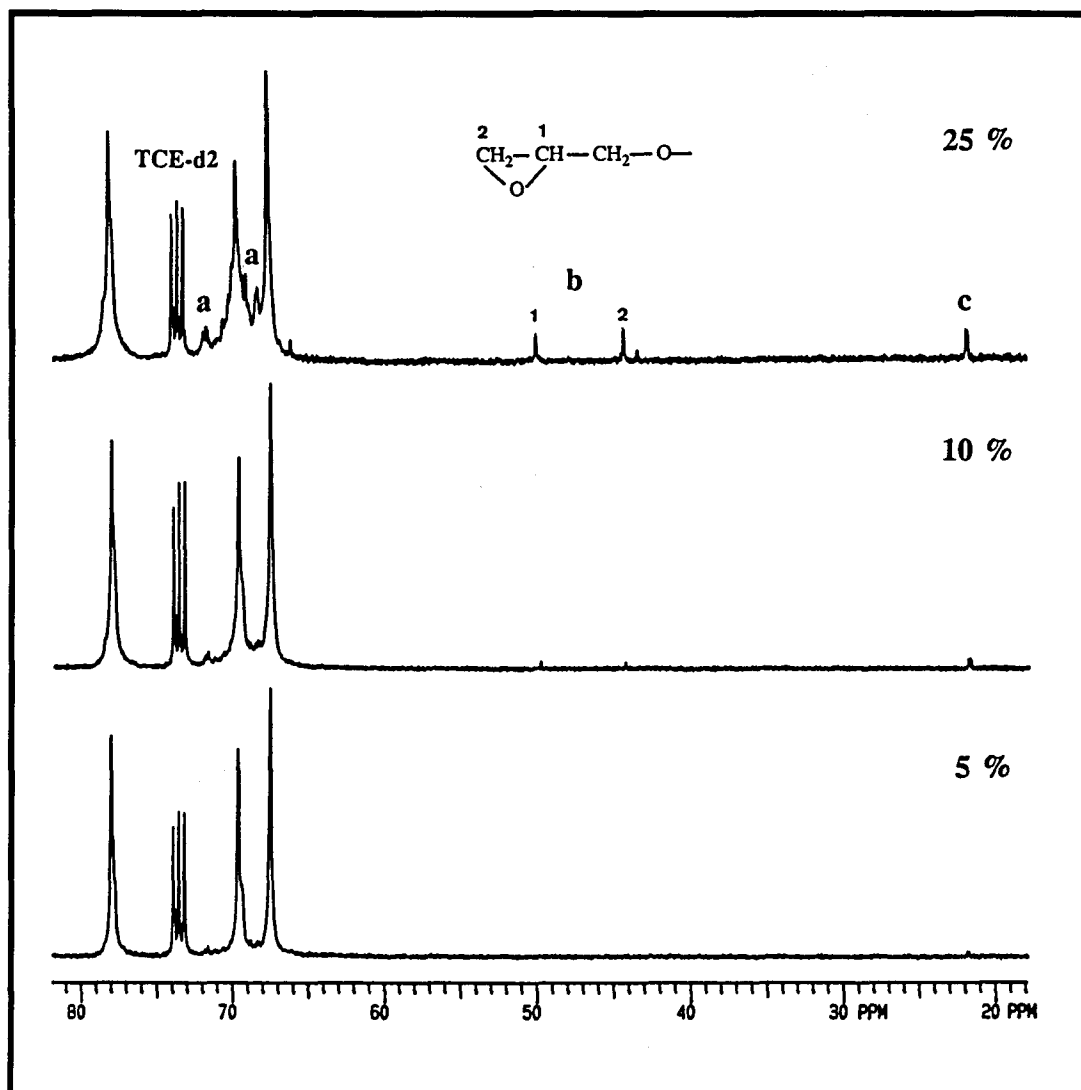


Figura 94 - Región de 20 a 80 ppm de los espectros de ^{13}C de las fracciones insolubles de los copolímeros obtenidos con un 5, 10 y 25 % de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxifeniltioéter.

Estas señales (marcadas en la figura como **b**) se han podido asignar a los carbonos metínico y metilénico del anillo oxirano del grupo glicidiléter por comparación con los desplazamientos de dicho grupo en los distintos productos de

Resultados y discusión: Copolimerización

partida. (Las señales a y c corresponden a las terminaciones hidroxilo e isopropóxido mencionadas anteriormente).

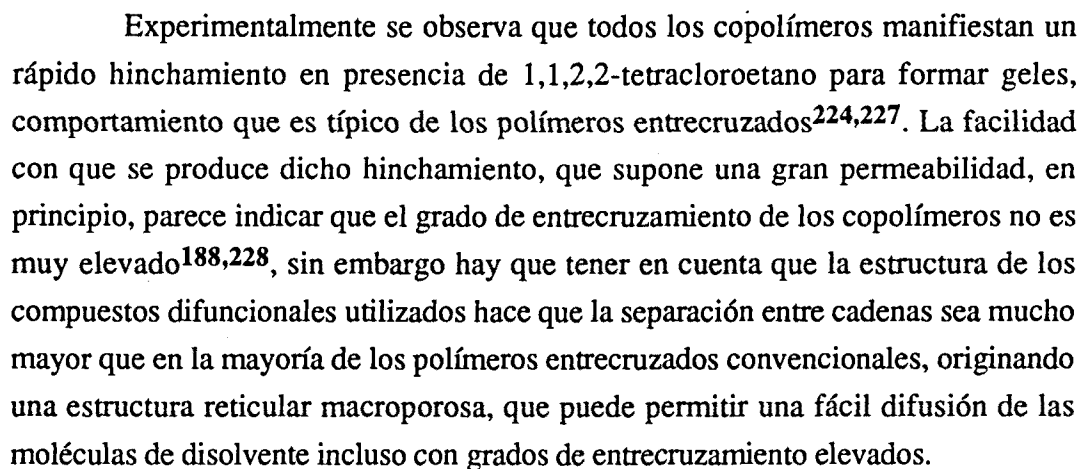
La presencia de este nuevo tipo de terminaciones indica que, cuando la cantidad de agente entrecruzante es elevada, solamente una parte del compuesto diglicídico contribuye al entrecruzamiento por reacción de sus dos extremos, quedando un determinado porcentaje del mismo incorporado a la cadena por sólo uno de los grupos glicídico y manteniendo el otro sin reaccionar.

Esta dificultad en la incorporación de los dos grupos oxirano a la red del copolímero a medida que aumenta la proporción de compuesto diglicídico utilizado, también se pone de manifiesto cuando se comparan las intensidades relativas de las señales correspondientes a las terminaciones en hidroxilo e isopropóxido en función de dicho porcentaje. Así, puede observarse que las señales de estas terminaciones (a y c), que son casi despreciables para porcentajes bajos (1 a 5%) de compuesto diglicídico, aumentan ligeramente cuando este porcentaje es del 10% y de forma pronunciada cuando es del 25%.

Este incremento en la intensidad, que es paralelo al de las señales glicídicas, sólo puede atribuirse a un aumento en el número de extremos de cadena, lo cual implica que muchos de los grupos glicídicos no son incorporados por cadenas en crecimiento para formar parte del reticulado, pero sí son atacados por el complejo iniciador generando nuevas terminaciones hidroxílicas y contribuyendo posiblemente, a una ramificación más o menos importante de la red tridimensional del copolímero.

Este comportamiento parece indicar, que el grado de entrecruzamiento del copolímero, aumenta de forma proporcional a la cantidad de agente entrecruzante empleado hasta alcanzar un valor máximo, que puede estimarse comprendido entre los porcentajes del 5 y 10%, a partir del cual éste aumenta mucho más lentamente y empiezan a aparecer unidades de compuesto difuncional que sólo han reaccionado por uno de sus grupos glicídico.

En el siguiente esquema se indican los nuevos tipos de extremos hidroxílicos que pueden originarse, a partir del grupo glicídico, por reacción con el AIP y nuevas moléculas de monómero y que se pueden observar en el espectro.



287

Resultados y discusión: Copolimerización

Este comportamiento parece indicar, que las terminaciones hidroxílicas procedentes de la apertura del anillo oxirano residual, poseen estructuras próximas a las definidas por el proceso a en el esquema anterior, ya que un grado de ramificación importante (proceso b), debería traducirse en una disminución del grado de entrecruzamiento, lo cual no se observa.

En la **figura 95** se recoge una ampliación de las señales de la zona alifática del espectro, correspondientes a una red polimérica (carbonos metínicos a, a'; metilénicos de la cadena principal b, b' y metilénicos de la cadena lateral c, c'), pudiéndose comprobar que poseen una estructura similar a la observada para el caso del homopolímero (**figura 45**, pág. 83).

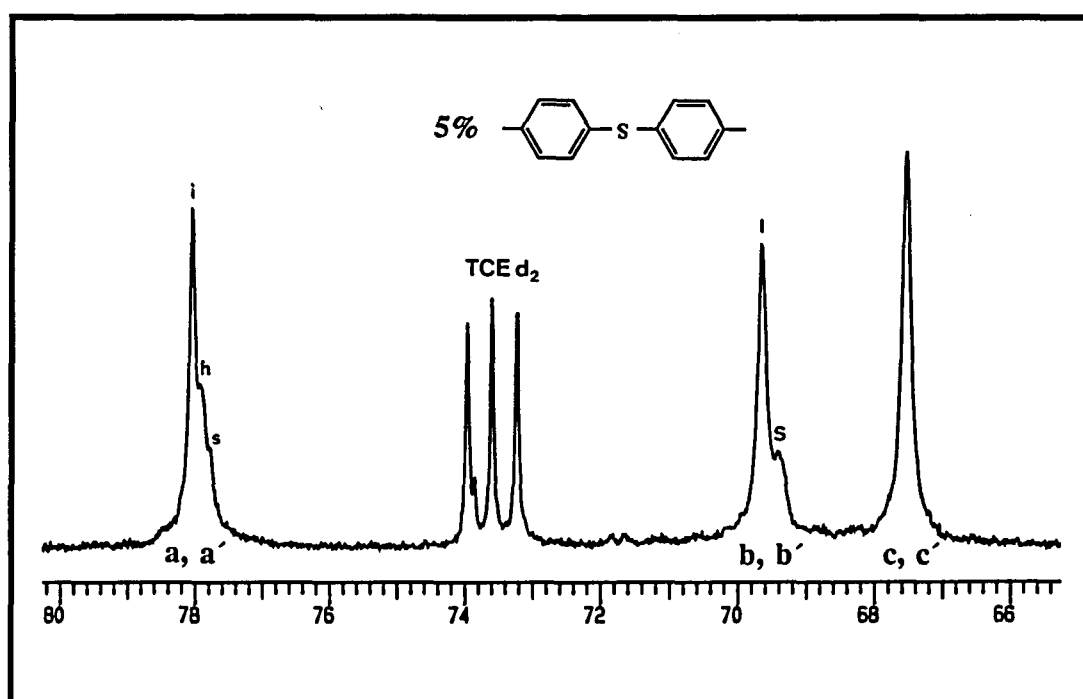


Figura 95 - Región de 66 a 80 ppm del espectro de RMN de ^{13}C de la fracción insoluble del copolímero obtenido utilizando un 5% del diglicidiléter del 4,4'- dihidroxidifeniltioéter.

Como resultado de la no homogeneidad y escasa movilidad características de las muestras poliméricas en estado de gel, las señales observadas por RMN poseen una anchura mayor a la que presentan cuando los espectros se registran en solución; a pesar de ello, tal y como puede observarse en el espectro de la **figura 95**, es posible apreciar claramente la multiplicidad de cada señal debida a la tacticidad del copolímero.

Aplicando el mismo tipo de análisis realizado para el caso del homopolímero, puede deducirse la asignación de las triadas isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica (i, h y s) para el carbono metínico (a) y de las diadas isotáctica y sindiotáctica (I y S) para el metilénico (b).

Del estudio de la relación de intensidades para cada diada y triada, y teniendo en cuenta la ausencia de las señales correspondientes a las irregularidades de cadena, se concluye que se trata un copolímero totalmente regular y con un elevado grado de isotacticidad (~ 80%), lo cual denota que, a pesar de utilizar monómeros con mayores requerimientos estéricos, el control regio y estereoselectivo del complejo iniciador continúa siendo igual de eficaz.

Una vez realizada la asignación estructural de los diversos copolímeros se procedió a estudiar su comportamiento térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

Los primeros estudios de DSC se efectuaron con el fin de establecer el intervalo de temperaturas de trabajo, así como para determinar el tipo de transiciones que se producen.

Como se muestra en la **figura 96**, correspondiente al copolímero con un 5% de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxibifenilo, durante un primer calentamiento de las muestras se pudo observar una transición vítrea alrededor de 15°C y una serie de endotermas entre 100 y 200°C. Por encima de esta temperatura no se detectó ningún otro proceso hasta los 350°-400°C en que se observa una exoterma, que solapa con la de degradación del polímero. Por esta razón, los diferentes estudios se realizaron en el intervalo de temperaturas comprendido entre -100°C y 250°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. siempre que no se indique lo contrario.

Resultados y discusión: Copolimerización

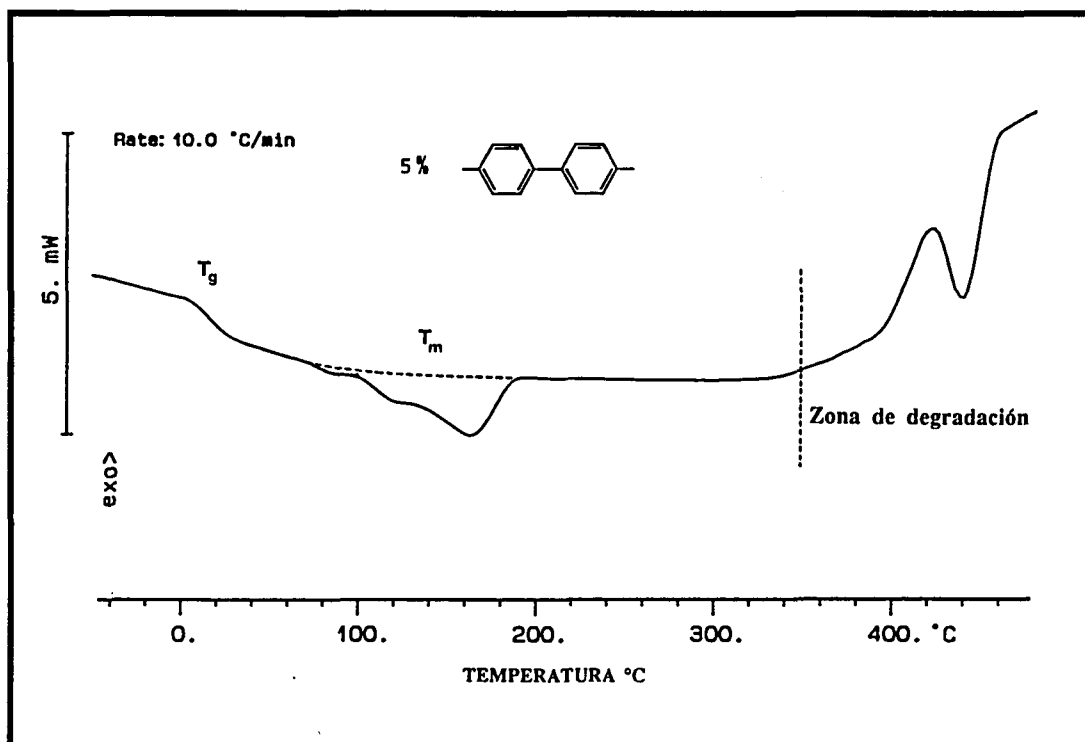


Figura 96.- Curva de DSC de la fracción insoluble del copolímero obtenido con un 5% de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxibifenilo. Velocidad de calentamiento 10°C/min.

El comportamiento térmico observado indica que, además de una zona amorfa más o menos importante, los copolímeros continúan teniendo zonas cristalinas. La formación de cristalitos en la red tridimensional del copolímero puede explicarse en base a una baja densidad de entrecruzamiento que permite que la longitud promedio de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento sea suficientemente larga como para permitir un empaquetamiento, que por otra parte está favorecido por la alta regio y estereoregularidad de dichas cadenas^{198,220,227}.

Como era de esperar la magnitud y forma de las distintas endotermas de fusión varia a medida que va aumentando el grado de entrecruzamiento (**figura 97**), así para porcentajes bajos de compuesto difuncional se observan dos endotermas cuyos máximos a 175°C y 189°C corresponden a los observados para el

homopolímero y que pueden atribuirse a la fusión de cristalitos de diferentes tamaños. A medida que aumenta el porcentaje de agente entrecruzante, se produce una disminución de la endoterma de máxima temperatura y aparece una nueva endoterma a bajas temperaturas (110-120°C). Paralelamente, se produce una reducción del valor de la entalpía de fusión, que llega a ser prácticamente cero cuando la proporción de compuesto difuncional es del 25%. Este comportamiento, que se muestra en la **figura 97**, revela que a medida que disminuye la longitud de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento, también lo hace la proporción de fracción cristalina y el tamaño de los cristalitos formados es cada vez menor.

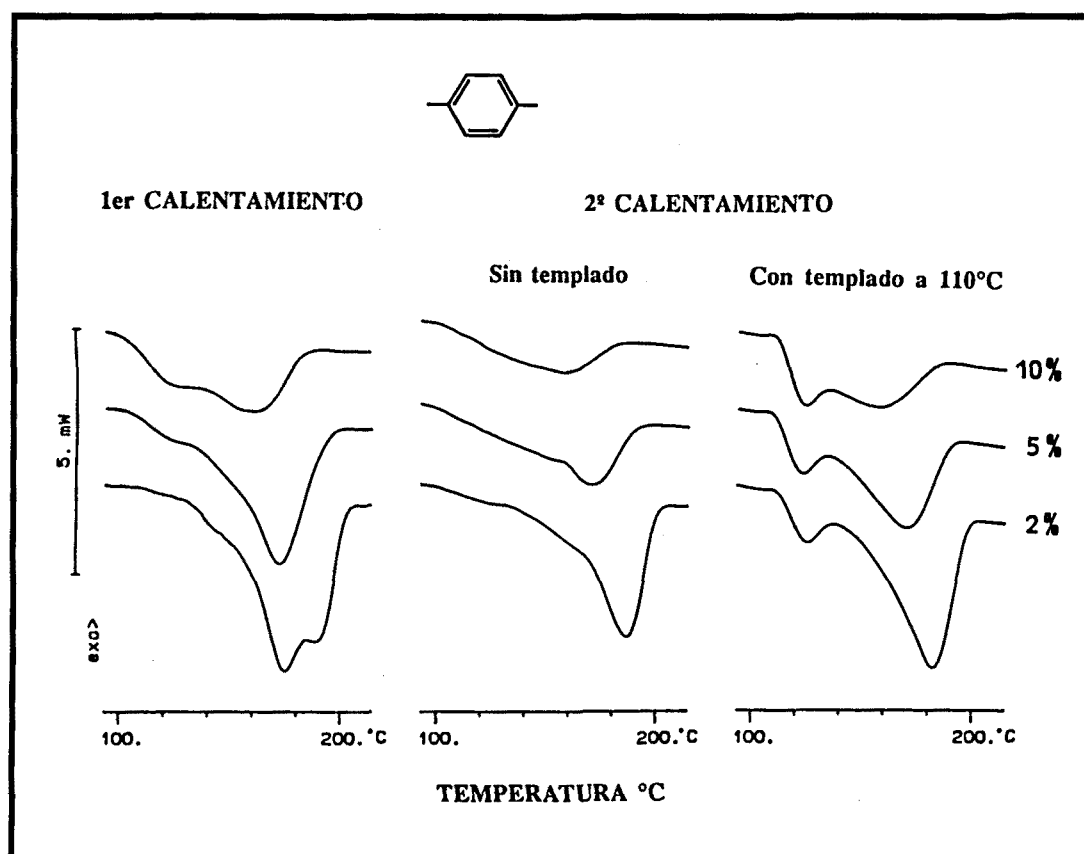


Figura 97 - Endotermas de fusión de los copolímeros obtenidos con diferentes porcentajes de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxibenceno registradas en distintas condiciones.

Resultados y discusión: Copolimerización

Como es sabido, el comportamiento calorimétrico de una muestra polimérica se ve fuertemente afectado por su historia térmica^{114c,224} por lo que es frecuente que durante el primer calentamiento se manifiesten procesos que derivan de diferencias en el tratamiento previo. Con el fin de igualar la historia térmica de las distintas muestras del copolímero, se procedió a enfriar a temperatura programada y a realizar un segundo calentamiento de las muestras. Los resultados obtenidos se recogen también en la figura anterior (**figura 97**).

Cuando el segundo calentamiento se realizó inmediatamente después de un enfriamiento rápido ($\sim 150^{\circ}/\text{min}$), se observó la aparición de una sola endoterma, cuyo máximo de temperatura es ligeramente superior al encontrado en el primer calentamiento.

Si bien este tratamiento conduce a endotermas de fusión poco definidas se pudieron calcular de forma aproximada las entalpías de fusión, que resultaron en todos los casos inferiores a las obtenidas en el primer calentamiento. A pesar de ello, el hecho de que el polímero fundido pueda recrystalizar en condiciones de enfriamiento rápido, indica que éste posee una gran tendencia a la cristalización, que sin duda está relacionada con su elevada regularidad^{198,230}.

Cuando el segundo calentamiento se realizó después de un periodo de templado a 110°C durante 12h, se observa una endoterma bien definida que presenta dos máximos, uno a temperatura variable en la zona de altas temperaturas y otro, de menor intensidad, alrededor de los 120°C . Con este segundo calentamiento también se observa un incremento sistemático de la temperatura de transición vítrea de unos 2°C (evolución que no ha sido recogida en la **figura 97**)

Una vez analizados los resultados obtenidos, se procedió a aplicar este procedimiento de templado a todas las muestras de copolímero, con el fin de analizar de forma rigurosa la evolución de la T_g y la T_m , en función del tipo de compuesto difuncional utilizado y de la proporción del mismo. Los resultados obtenidos, que se recogen en la **figura 98** para uno de los copolímeros, muestran comportamientos muy parecidos independientemente de la estructura del agente entrecruzante utilizado, observándose únicamente diferencias remarcables en función del contenido del mismo.

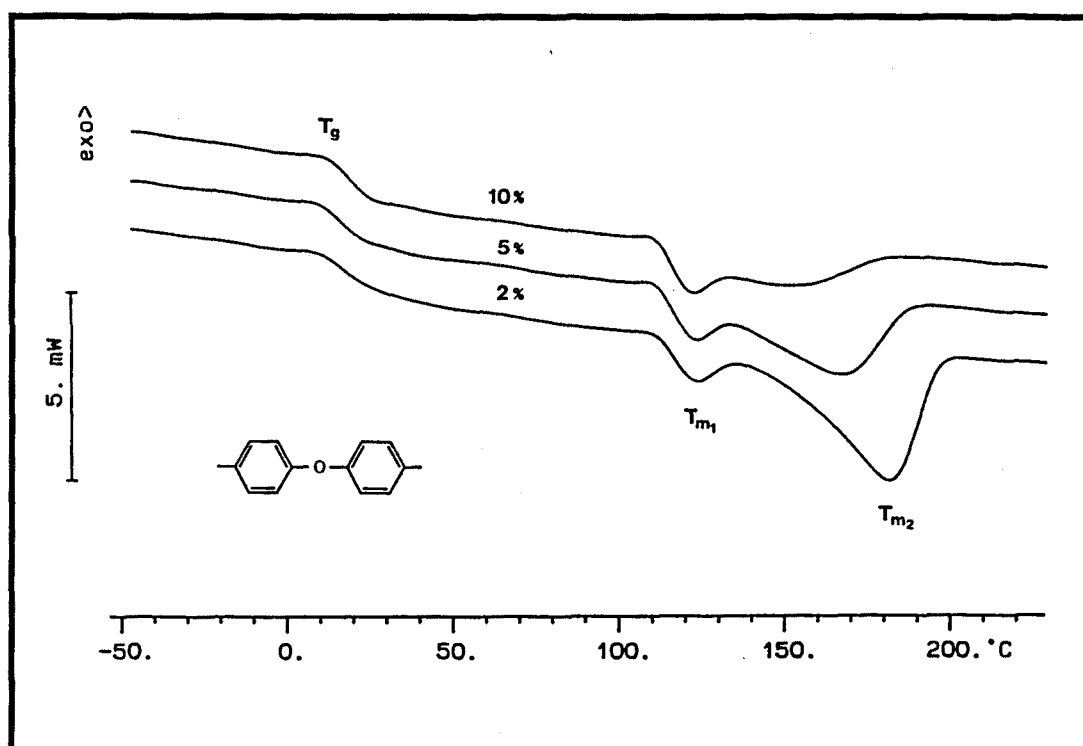


Figura 98 - Curvas de DSC de los copolímeros obtenidos con diferentes porcentajes de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxicidifeniléter obtenidas en un segundo calentamiento después de un templado a 110°C.

Las temperaturas de transición vítrea, calculadas por el método de las curvas de entalpía²³¹ para todos los copolímeros obtenidos con un 2, 5 y 10% de compuesto diglicidílico, han resultado ser de 17-18°C.

El hecho de que no se observe ninguna variación parece sorprendente, en un principio, si tenemos en cuenta, que en la literatura se encuentra ampliamente descrito^{144c,224,232,233} que, en las resinas convencionales el aumento en el grado de entrecruzamiento genera un notable incremento en los valores de la temperatura de transición vítrea, debido al consiguiente aumento en la rigidez de la red tridimensional^{5,228}.

Resultados y discusión: Copolimerización

En nuestro caso, sin embargo, hay que considerar que la estructura del copolímero posee densidades de reticulación bajas (para los copolímeros con 1 a 10% de compuesto difuncional) que hacen que el número promedio de unidades monoméricas entre dos nudos sea bastante elevado.

Por otra parte, y al contrario de lo que sucede en las resinas convencionales, los compuestos difuncionales que constituyen el punto de unión entre dos cadenas poseen una longitud considerable y una gran flexibilidad, que en el caso más desfavorable (el diglicidiléter del 1,4-dihidroxibenceno) implica una unión a través de siete enlaces sencillos con libre giro.


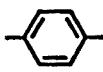
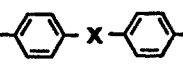
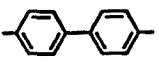
Estos dos factores hacen, que en este caso, la movilidad global de todo el sistema sea suficientemente grande como para que no se aprecien diferencias en la temperatura de transición vítrea al variar el agente entrecruzante o la densidad de entrecruzamiento. Este mismo comportamiento se encuentra descrito para polímeros entrecruzados obtenidos recientemente a partir de cadenas poliméricas difuncionales y agentes entrecruzantes polifuncionales²³⁴. En estos casos, un aumento de la longitud de dichas cadenas que actúa reduciendo la densidad de entrecruzamiento no se traduce sino en pequeños cambios de la T_g.

Teniendo en cuenta que, como se ha puesto de manifiesto anteriormente, estos copolímeros de baja y media densidad de entrecruzamiento poseen un elevado carácter cristalino, el hecho de que los valores de la T_g obtenidos coincidan aproximadamente con los calculados para el homopolímero, parece indicar que la transición observada corresponde principalmente a las zonas amorfas intercristalinas existentes en ambas estructuras.

En el caso de los copolímeros obtenidos con un 25 % de compuesto difuncional, no considerados en el estudio anterior, sí se observa un aumento en el valor de la T_g, que aparece a ~ 24°C. Este incremento, puede relacionarse con una elevada densidad de entrecruzamiento, que ya se había puesto de manifiesto anteriormente por el bajo grado de cristalinidad observado y que se puede relacionar con la escasa longitud de las cadenas entre los nudos de la red.

Por último cabe destacar, que si bien los valores de la T_g mostraron sólo ligeras variaciones, en todos los casos se pudo observar un aumento en el valor de ΔC_p proporcional al porcentaje de agente entrecruzante utilizado. Así, de valores de 0.28-0.32 J/(g.°K) para los copolímeros con 2% de diglicidilderivado, se pasó a valores de 0.45-0.50 J/(g.°K) para los obtenidos con un 25% del mismo, siendo la magnitud de estos últimos valores muy cercana al ΔC_p calculado para la fracción soluble del homopolímero, de naturaleza amorfa ($\Delta C_p = 0.57$ J/(g.°K)). Este incremento en el salto de capacidad calorífica, parece estar relacionado con el progresivo aumento de la proporción de fracción amorfa¹⁹⁸.

La siguiente etapa de este estudio consistió en el análisis de la segunda de las transiciones observadas en la experiencia del calentamiento después del templado a 110°C. En la tabla siguiente se recogen los valores de la entalpía total de fusión (en J/g) y el máximo de la endoterma de temperatura superior T_{m2} (en °C) en función de las estructuras de los diversos agentes de entrecruzamiento y su porcentaje:

% de compuesto difuncional		Copolímeros A		Copolímeros B	
					
2%	ΔH	48	47	41-44	40
	T_{m2}	181	181	178-180	177
5%	ΔH	42	38	31-34	28
	T_{m2}	175	169	164-166	162
10%	ΔH	30	24	19-22	17
	T_{m2}	160	~ 155	~ 150-152	~ 150

Resultados y discusión: Copolimerización

La primera conclusión que se extrae del análisis de los valores de la entalpía de fusión, es que el porcentaje de fracción cristalina, presente en el copolímero, es bastante importante si se tiene en cuenta que los valores de ΔH para el homopolímero (en el segundo calentamiento) oscilan entre los 50 y 60 J/g (en ambos casos las entalpías de fusión observadas durante el primer calentamiento fueron superiores en un 15 a 25%).

Otra observación importante es que, al contrario de lo que sucede con los valores de la T_g , las endotermas de fusión muestran diferencias en función del tipo de agente entrecruzante y de su porcentaje. Estas diferencias también se manifiestan en el valor de los máximos para cada endoterma.

Si relacionamos los datos de la tabla anterior en función de la estructura del compuesto difuncional, se puede comprobar que para todos los porcentajes, los copolímeros A poseen una entalpía de fusión netamente superior a la de los copolímeros B. La mayor cristalinidad de los primeros puede ser atribuida bien a una menor densidad de entrecruzamiento originada por la dificultad de reacción por los dos extremos del compuesto difuncional, o bien a una mayor facilidad de empaquetamiento debida a la mayor proximidad entre las cadenas, dado que se consideran los compuestos difuncionales de menor longitud.

El hecho de que, como se aprecia en la **figura 90** de la página 278, la conversión de fracción insoluble sea menor para los copolímeros A que para los B, parece abogar en favor de la primera teoría. En cuanto al argumento basado en la proximidad entre cadenas, implicaría que en el caso del derivado del bifenilo debería obtenerse una cristalinidad superior a la del resto de los copolímeros B, cuando experimentalmente se observa justamente lo contrario.

De estas consideraciones parece deducirse que el grado de cristalinidad de las muestras está relacionado principalmente con el grado de reacción de las dos funciones del compuesto diglicídico y por lo tanto con el grado de entrecruzamiento.

La explicación de las variaciones observadas en el grado de entrecruzamiento puede relacionarse con los mayores o menores impedimentos

estéricos que manifiesta el compuesto difuncional en la etapa de apertura del segundo anillo oxirano. La magnitud de estos impedimentos estaría relacionada con la longitud y rigidez del radical al que están unidos los grupos glicídlicos. Otro factor a considerar es la diferente reactividad de los grupos glicídlicos; así en la literatura, para el caso de polímerizaciones aniónicas, se encuentran descritas ligeras variaciones de reactividad en función del tipo de sustituyente en para²³⁵.

Si consideramos ahora la evolución de las entalpías de fusión en función del contenido de compuesto difuncional, podemos observar que a medida que va aumentando el porcentaje de éste, la proporción de fracción cristalina disminuye notablemente hasta desaparecer casi por completo cuando alcanza el 25% de compuesto difuncional. Paralelamente, tal y como se puede apreciar también en la **figura 98**, se produce un descenso en el valor de la T_{m2} de la endoterma.

Este comportamiento es consecuente si consideramos que, a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento, va disminuyendo la longitud de las cadenas entre nudos y consiguientemente, la porción de unidades monoméricas que pueden llegar a formar parte de un cristalito es cada vez menor. Este hecho, a su vez origina que la temperatura de fusión disminuya a medida que lo hace el tamaño de los cristalitos.

Otra evidencia que apoya la interpretación realizada es el comportamiento seguido por los copolímeros cuando se someten a una experiencia de cristalización.

La cristalización de un polímero a partir del fundido depende principalmente de dos tipos de procesos, unos de carácter termodinámico y otros cinéticos. Por una parte depende de la nucleación, que actúa de desencadenante del proceso y por otra de la velocidad del proceso global de cristalización. El primer factor determina principalmente la temperatura a la cual empieza a cristalizar el polímero para una velocidad de enfriamiento dada, mientras que la segunda influye en la porción de polímero que cristaliza, es decir en la forma de la exoterma de cristalización y en la entalpía del proceso^{230,236}.

En el caso de un copolímero entrecruzado podemos considerar que los compuestos difuncionales que actúan de nexos entre dos cadenas producen un efecto que puede asimilarse al de la presencia de irregularidades. Puesto que la facilidad con

Resultados y discusión: Copolimerización

que se produce la nucleación está intimamente ligada, entre otros factores, a la regularidad de la cadena^{190e}, es de esperar que a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento, la nucleación sea más difícil y por lo tanto sea necesario un mayor enfriamiento para que la muestra empiece a cristalizar.

En la figura siguiente (**figura 99**) se muestran las curvas de enfriamiento, obtenidas a una velocidad de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de los copolímeros preparados con un 2, 5 y 10% de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxidifeniléter a partir del fundido a 200°C .

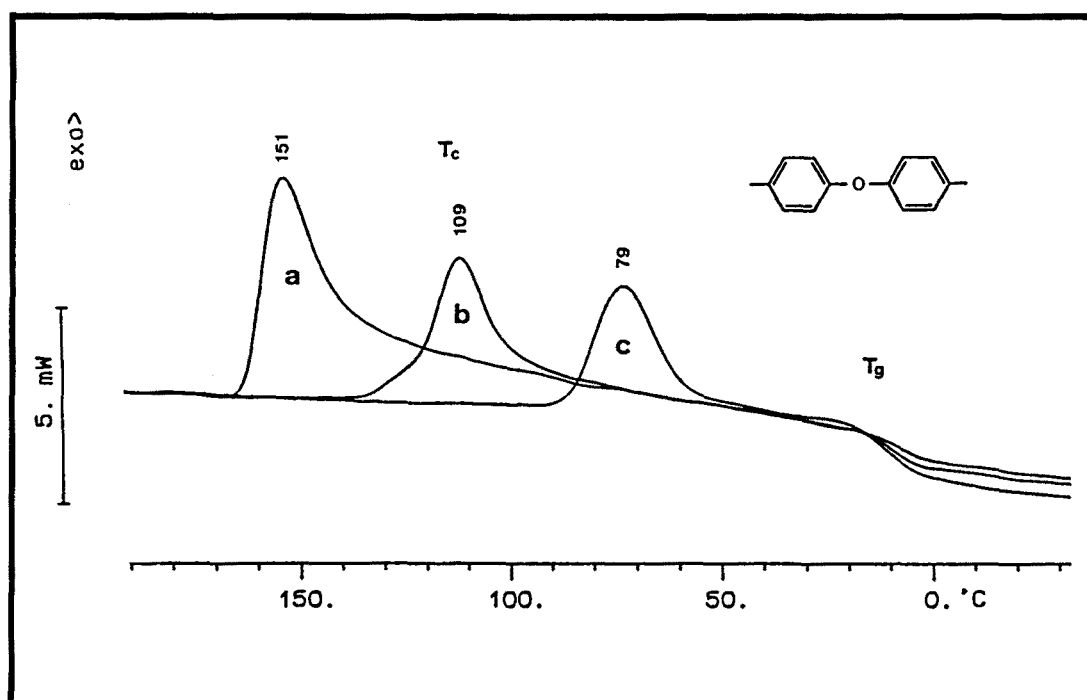


Figura 99 - Curvas de DSC de los copolímeros del diglicidiléter del 4,4'-dihidroxidifeniléter (a) 2%, b) 5% y c) 10%). Condiciones: enfriamiento desde 200°C a -50°C , velocidad $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Como puede comprobarse, en la figura se aprecia que a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento del copolímero, la nucleación y posterior cristalización

Copolimerización del FGE

de la muestra empieza a temperaturas cada vez más bajas, observándose también una progresiva disminución del área de la exoterma de cristalización.

En esta experiencia, también puede apreciarse la transición correspondiente a la fase amorfa, observándose como prácticamente no varía el valor de la T_g (entre 8 y 9°C) pero sí el ΔC_p de la transición.

Si se comparan las entalpías aproximadas de fusión-cristalización, que se recogen en la tabla siguiente para el mismo copolímero, en todos los casos se observa que, aunque en el primer calentamiento la entalpía sea algo superior, existe una fracción cristalina bien definida capaz de fundir y recrystalizar nuevamente.

	ΔH_{fus} (J/g)		
	1er calent.	2ª calent.	enfriamiento
2%	53	44	45
5%	37	34	35
10%	21	22	19

Otra característica de las curvas de la figura anterior (**figura 99**) es que todas ellas presentan una fracción que cristaliza a temperaturas más bajas que la que define la exoterma principal (T_{m2}). Este comportamiento parece indicar que en todos los casos existe una fracción del copolímero que solamente puede originar cristalitas de pequeño tamaño. Este hecho ya se había puesto de manifiesto en las curvas de calentamiento realizadas después de un templado a 110°C, en las que aparecía una pequeña endoterma a 124°C (T_{m1} en la **figura 98**) originada por la reorganización de todas las fracciones cristalinas de pequeño tamaño durante el templado.

El hecho de que estos cristales de pequeño tamaño originen endotermas de magnitud semejante para los copolímeros con un 2, 5 y 10% de compuesto

Resultados y discusión: Copolimerización

difuncional, podría relacionarse con la cristalización de las porciones de cadena correspondientes a los extremos, ya que, como se ha comentado anteriormente en el apartado de homopolimerización, se ha comprobado que los oligómeros de bajo peso molecular son capaces de cristalizar cuando poseen suficiente regularidad.

La presencia de isomorfismos cristalinos en la estructura puede desecharse basándose en los criterios discutidos anteriormente para el caso del homopolímero y además, por el hecho de que los desplazamientos de las endotermas corresponden a fenómenos continuos y no discretos como sería de esperar en el caso de que existiesen distintas formas de cristalización¹⁹⁸.

Finalmente se realizó un estudio de la estabilidad térmica de los distintos copolímeros mediante termogravimetría.

Las experiencias realizadas mostraron que las curvas termogravimétricas eran muy semejantes cuando se compararon copolímeros con distinto agente entrecruzante pero en las mismas proporciones. Este comportamiento indica que el principal proceso que comporta pérdida de masa está relacionado con la ruptura y degradación de las cadenas existentes entre los nudos de la red.

Por el contrario, sí se pudo comprobar un distinto comportamiento en función de la cantidad de compuesto difuncional presente y en definitiva, del grado de entrecruzamiento. En la siguiente figura (**figura 100**) se recogen los termogramas de las distintas muestras del copolímero obtenido con el diglicidiléter del 4,4'-dihidroxidifeniletano y se comparan con el de una muestra de PFGE.

Como puede observarse, a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento se produce un incremento de la temperatura a la cual empieza a detectarse la pérdida de peso y que en todos los casos está alrededor de los 500°C.

Por comparación con el homopolímero lineal, se puede confirmar que la copolimerización con entrecruzamiento supone una mejora de las propiedades térmicas.

Hay que destacar sin embargo que, como puede observarse en la curva de DSC de la **figura 96**, existen fenómenos degradativos que empiezan a detectarse por encima de los 350-400°C y que no comportan pérdida de masa. Así, en todos los

casos se puede detectar la presencia de una exoterma bien definida alrededor de los 420°C que se solapa en parte con la exoterma de degradación propiamente dicha que empieza hacia los 450°C.

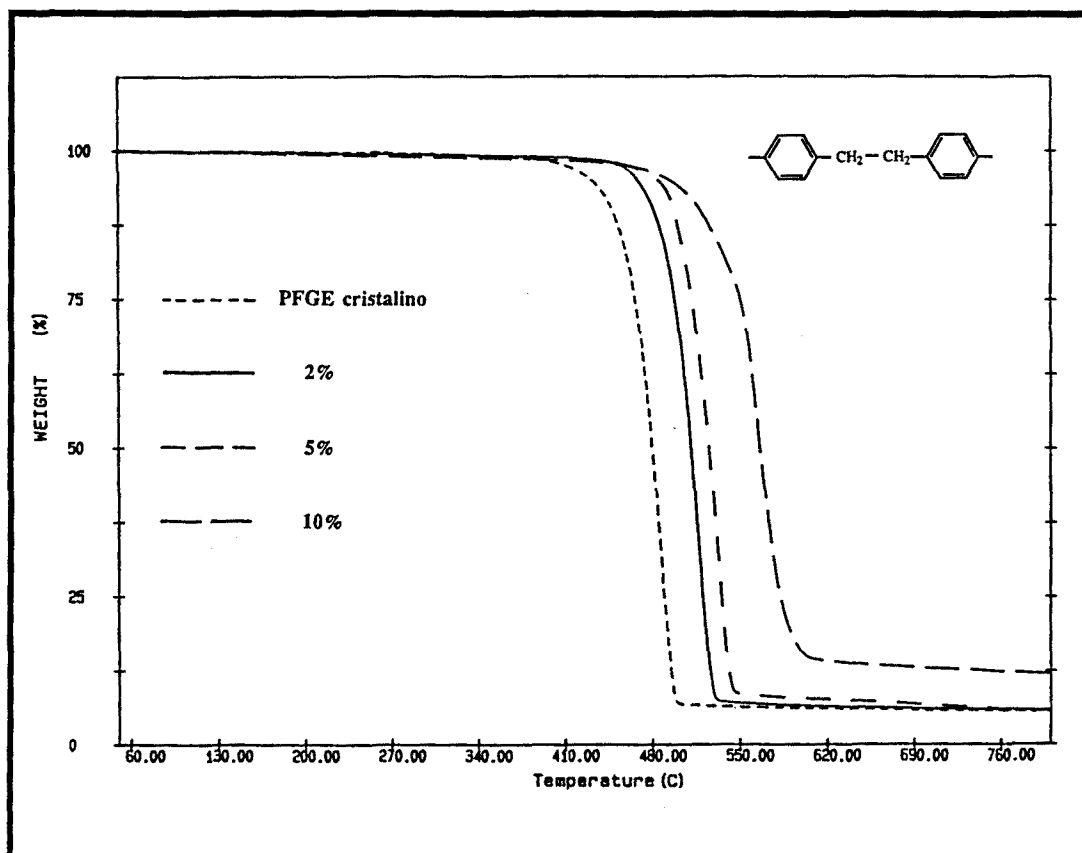


Figura 100 - Termogramas de los copolímeros con 2, 5 y 10% de diglicidiléter del 4,4'-dihidroxdifeniletano y del PFGE cristalino. Registrados a 10°/min. en atmósfera de N₂.

Esta primera exoterma podría relacionarse con un proceso previo de entrecruzamiento de tipo radicalario, aunque la elucidación de la naturaleza de dicho proceso necesitaría un estudio más detallado de la reacción de degradación que consideramos fuera del objetivo de este trabajo.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ZNC12
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

Resumen y conclusiones

La presente tesis doctoral trata de la síntesis y caracterización de los copolímeros de fenilglicidileter con el sistema AIP/ZNC12. Se han estudiado los efectos de la proporción de los reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción en la obtención de los copolímeros. Se ha observado que la homopolimerización de fenilglicidileter no es viable, por lo que se ha optado por la copolimerización con el sistema AIP/ZNC12. Los copolímeros obtenidos son capaces de cristalizar cuando poseen suficiente regularidad.

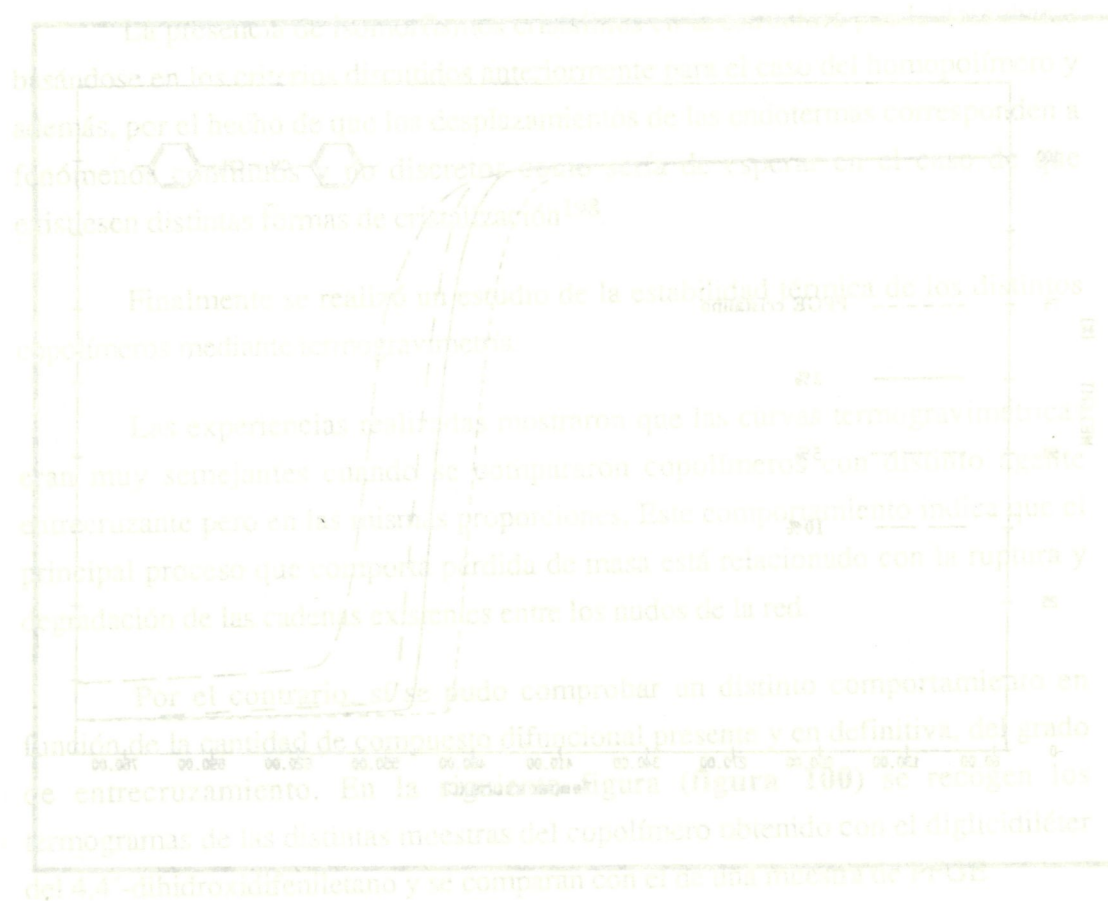


Figura 100 - DSC de los copolímeros de fenilglicidileter con el sistema AIP/ZNC12. Se muestran las curvas de los copolímeros con diferentes proporciones de los reactivos. La pérdida de peso se detecta en todos los casos a una temperatura de 100-150°C.

Por comparación con el homopolímero lineal, se puede confirmar que la copolimerización con entrecruzamiento supone una mejora de las propiedades mecánicas. Esta primera experiencia podría relacionarse con un proceso de degradación de tipo radicalario, aunque la elucidación de la naturaleza de dicho proceso necesitaría un estudio más detallado de la reacción de degradación que se muestra en la figura 96. Existen fenómenos de degradación que se detectan por encima de los 350-400°C y que no comportan pérdida de masa. Así, en todos los

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION
DEL FENILGLICIDILETER
CON EL SISTEMA AIP/ZnCl₂**

Memoria presentada por
Joan Carles Ronda i Bargalló
para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas

Tarragona, Febrero de 1993

4. PARTE EXPERIMENTAL

SINTESIS Y POLIMERIZACION

1.- CONSIDERACIONES GENERALES

Debido al carácter higroscópico de la mayoría de los iniciadores empleados y a la necesidad de evitar la presencia de trazas de agua en el medio de polimerización, fue necesario efectuar bajo atmósfera inerte las distintas operaciones de preparación de los iniciadores, monómeros y disolventes de polimerización. El gas inerte utilizado en todas las operaciones fue argón.

La necesidad de manipular y pesar dichas sustancias en ausencia de humedad hizo que, además de los aparatos y técnicas habituales en los trabajos con atmósfera inerte²³⁷, se emplearan sistemas diseñados específicamente para cada una de las distintas operaciones (filtración, trasvase, etc.).

Uno de estos sistemas, utilizado para las operaciones de pesada y llenado de los reactores de polimerización, fue una cámara de guantes, cuyo proceso de inertización se realizaba por recirculación del aire a través de una columna de Sicapent (® MERCK) y purgando continuamente con una corriente de argón. Esta operación se efectuaba hasta que un test de hidrólisis con AIP resultaba negativo, lo cual requería habitualmente un periodo de unas 12h.

Todo el material de vidrio utilizado en las operaciones con atmósfera inerte, se secó calentándolo 48 h a 190°C, dejándolo enfriar a vacío y manteniéndolo bajo argón hasta el momento de su utilización.

Parte experimental

En los procesos de secado y almacenamiento de los disolventes, monómeros y otros productos, se empleó tamiz molecular 4 Å activado (en gránulos o en polvo según el caso). La activación de dicho tamiz se realizó calentándolo 12h bajo vacío (0.01 mm Hg) a 380°C.

En las distintas operaciones de filtración también se utilizó como agente filtrante celita, que se preparó sometiendo el producto comercial a distintos lavados con hexano, acetona, metanol y agua, secándola finalmente a 190°C durante 48h.

Los reactivos utilizados en las distintas síntesis fueron productos comerciales de las firmas FLUKA, MERCK y ALDRICH sin ninguna purificación previa. Todos los disolventes utilizados fueron destilados después de ser secados con los agentes de desecación habituales.

Las diferentes soluciones y patrones utilizados en la determinación de Zn, Al y Cl se prepararon con reactivos de calidad analítica y se estandarizaron por los métodos habituales descritos en la literatura.

2 - PREPARACION DE LOS DISTINTOS MONOMEROS

2.1 - Fenilglícidiléter ((±)-1,2-epoxi-3-fenoxipropano ; FGE):

El monómero empleado en la polimerización fue la mezcla racémica comercializada por la firma Aldrich. La pureza del mismo se comprobó por HPLC estableciéndose superior al 99.2% para todas las partidas utilizadas. Las principales impurezas se pudieron identificar como productos de carácter oligomérico.

Previamente al proceso de polimerización y con el fin de eliminar las trazas de humedad, el FGE se pasó, bajo atmósfera inerte, a través de una columna con tamiz molecular 4 Å en polvo, recientemente activado, por un filtro de vidrio sinterizado. Una vez completado el tratamiento el monómero se recogió en un recipiente cerrado con septum y bajo atmósfera de argón

2.2 - Diglicidileteres aromáticos

2.2.1 - Procedimiento general de síntesis.

En un matraz erlenmeyer de 500 ml, dotado de un refrigerante de reflujo e instalado sobre una placa calefactora con agitación magnética, se disolvieron 0.05 mol del compuesto difenólico en 235 ml (3.0 mol) de epiclorhidrina (relación equivalente 30/1); a continuación se añadieron ~ 0.1 g (0.0005 mol; 1%) de BTMA (cloruro de benciltrimetilamonio) y la mezcla se calentó a reflujo por un periodo comprendido entre 30 y 60 min. (La evolución de la reacción se siguió por CCF utilizando como eluyente benceno/acetona 9:1).

Concluida la reacción, se eliminó el exceso de epiclorhidrina mediante rotavapor concentrando el volumen hasta 30-40 ml. El aceite resultante se añadió lentamente, con agitación, sobre 500 ml de éter y la solución se dejó enfriar a -30°C durante 24 h.

El producto cristalino que se separó mediante este procedimiento, se recogió por filtración y se sometió a una extracción selectiva con heptano a reflujo, disolvente en el cual los residuos oligoméricos y otras impurezas, como las respectivas halohidrinas y fenoles de partida, son prácticamente insolubles.

Finalmente el diglicidiléter se purificó recrystalizándolo varias veces en ciclohexano u otro disolvente apolar, hasta que las técnicas habituales de análisis mostraron que el producto tenía el grado de pureza deseado.

En el caso concreto del diglicidiléter del 1,3-dihidroxibenceno, puesto que no precipitó como un sólido, sino que se separó en forma de un aceite, se purificó por concentración de la mezcla de reacción, lavado con agua para eliminar el BTMA y rectificación a presión reducida del producto resultante. El sólido de bajo punto de fusión así obtenido se recrystalizó posteriormente en metanol²³⁸.

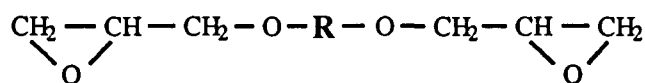
Parte experimental

En todos los casos el producto sintetizado se sometió a un proceso de secado por tratamiento a vacío durante 48 h en presencia de un agente desecante (Sicapent ® Merck) y se guardó posteriormente en un recipiente tipo shlenk bajo atmósfera inerte.

La pureza de los productos preparados, se estimó superior al 99% mediante técnicas de HPLC. Todos los diglicidiléteres fueron sólidos blancos cristalinos. Los rendimientos obtenidos en las síntesis se recogen en la **tabla 3**.

2.2.2.- Caracterización.


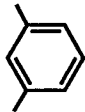
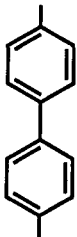

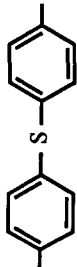
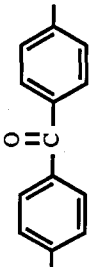
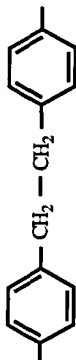
La caracterización de los diglicidiléteres sintetizados, cuya estructura general se representa a continuación, se realizó por sus puntos de fusión, análisis elemental y RMN de ¹H y ¹³C.



Los intervalos fusión y los resultados obtenidos en el análisis elemental se recogen en la **tabla 3** junto con los rendimientos de la síntesis.

La asignación estructural por RMN, se realizó en base a los cálculos empíricos, mediante comparación de las señales de los espectros de diferentes compuestos glicidílicos comerciales y teniendo en cuenta los trabajos publicados en la literatura²³⁹. Los desplazamientos observados y las asignaciones realizadas para la zona alifática de los espectros, así como las constantes de acoplamiento más significativas, se recogen en las **tablas 4 y 5**.

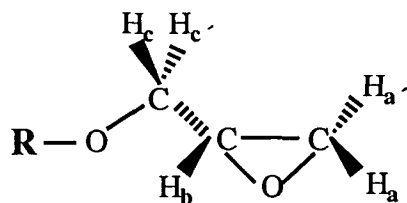
En las **figuras 101 y 102** se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de ¹H y ¹³C del diglicidiléter del 4,4'-difeniltioéter.

R	Rendimiento ^a %	Pto. Fus. °C	Análisis elemental
	61.5	88 - 92 ^c	Calc. C 64.85 H 6.35 Enc. C 64.66 H 6.42
	72.7 ^b	41.5-42.5	Calc. C 64.85 H 6.35 Enc. C 64.44 H 6.38
	66.2	157.5-158.5	Calc. C 72.46 H 6.08 Enc. C 72.99 H 6.03
	81.3	80.5 - 81.5	Calc. C 68.78 H 5.78 Enc. C 68.20 H 5.70
	66.6	62.5 - 64.5	Calc. C 65.43 H 5.49 Enc. C 64.95 H 5.45
	85.9	126.5-127.5	Calc. C 69.93 H 5.56 Enc. C 69.36 H 5.62
	74.0 ^d	76 - 77	Calc. C 73.59 H 6.79 Enc. C 73.31 H 6.69

a- Rendimiento del producto después de recristalizado. b-Recristalizado en metanol. c-Intervalos de fusión de la mezcla de diastereoisómeros²⁴⁰.
 d-El difenol de partida fue sintetizado según el método descrito en la literatura²⁴¹ (Rend. 48.4%; Pto.fus. 195-196°C).

Tabla 3.- Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de los distintos diglicidiléteres sintetizados.

Parte experimental



Desplazamiento químico en ppm

R	H _a	H _{a'}	H _b	H _c	H _{c'}	CH ₂
	2.88	2.74	3.33	4.18	3.90	--
	2.91	2.75	3.35	4.21	3.93	--
	2.94	2.79	3.39	4.27	4.00	--
	2.95	2.77	3.36	4.21	3.93	--
	2.90	2.74	3.34	4.21	3.91	--
	2.94	2.79	3.40	4.34	4.01	--
	2.92	2.77	3.36	4.21	3.95	2.83

Constantes de acoplamiento en Hz.

J _{aa'}	4.80 - 4.95
J _{ab}	2.67 - 2.76
J _{a'b}	4.78 - 4.86
J _{cc'}	10.98 - 11.25
J _{cb}	3.03 - 3.30
J _{c'b}	5.59 - 5.79

Tabla 4 - Caracterización de los diglicidiléteres por RMN de ¹H (zona alifática).

Tabla 5.- Caracterización de los compuestos diglicídicos por RMN de ^{13}C .

$$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}$$

R	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	44.63	50.17	69.37	152.98	115.60	--	--	--
	44.40	49.87	68.59	159.49	107.11	129.80	101.61	--
	44.68	50.12	68.78	157.59	114.85	127.72	133.78	--
	44.64	50.16	69.29	154.22	115.65	119.53	151.53	--
	44.62	50.00	68.83	157.80	115.42	132.66	127.92	--
	44.56	49.89	68.80	161.62	114.01	132.17	131.03	193.80
	44.72	50.16	68.73	156.65	114.40	129.40	134.41	37.16

Parte experimental

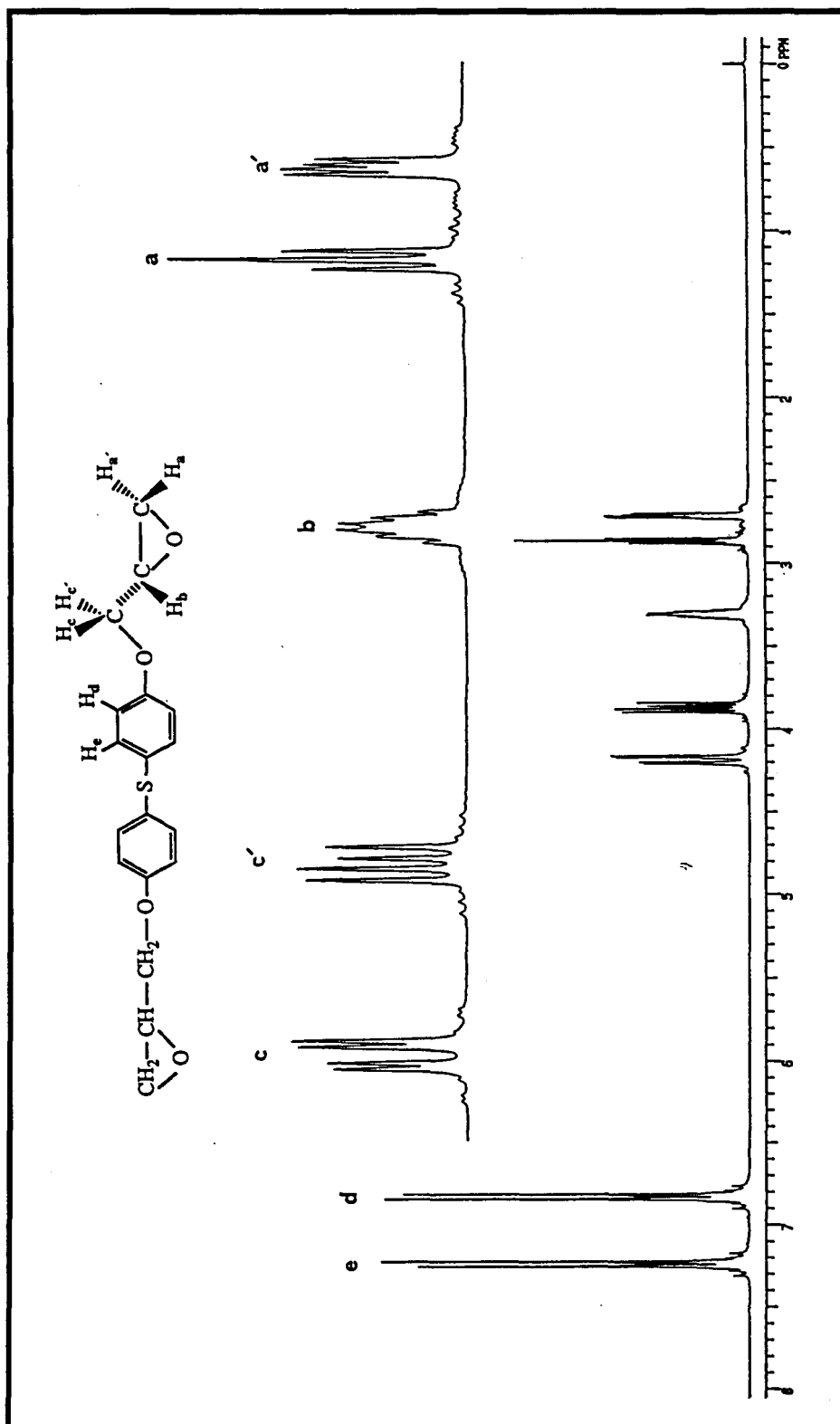


Figura 101 - Espectro de RMN de ^1H del diglicidiléter del 4,4'-difeniltioéter.

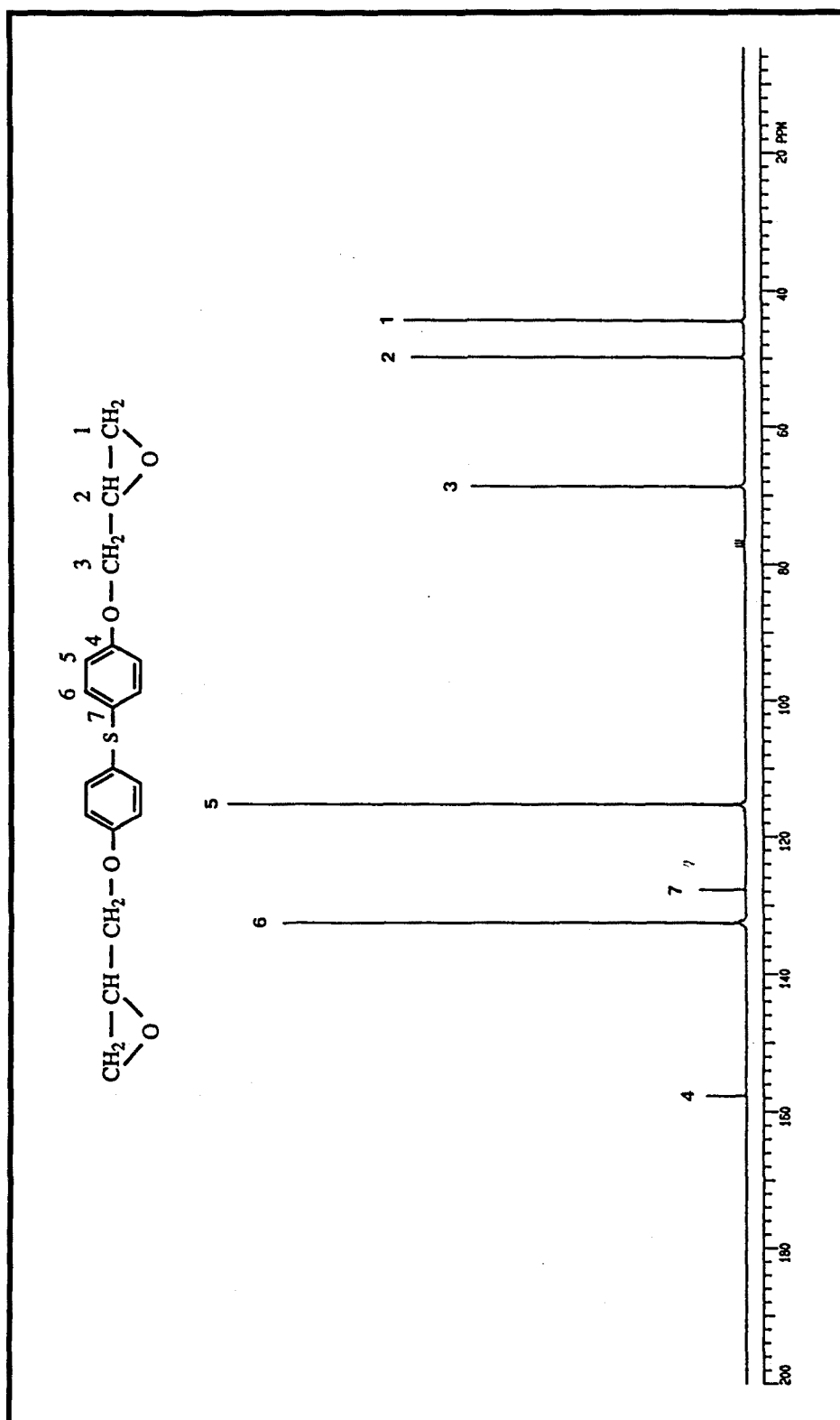


Figura 102.- Espectro de RMN de ^{13}C del diglicidiléter del 4,4'-difeniltioéter.

3 - PURIFICACION DEL DISOLVENTE DE POLIMERIZACION.

El dietiléter del dietilenglicol (DIGLIET) se purificó y secó mediante el siguiente procedimiento:

El producto comercial de la firma Merck, que se había mantenido previamente varios días con sodio, se calentó a 100°C con hidruro de calcio durante 12 h; al cabo de este periodo, se añadió una porción de hidruro de litio y aluminio y se continuó la calefacción otras 12 h, procediendo finalmente a su destilación a vacío.

Al destilado obtenido se le añadió una nueva porción de hidruro de litio y se fraccionó a vacío recogiendo la fracción que destila a 45-46° C (0.05 mm Hg), que se guardó bajo argón sobre tamiz molecular 4 Å.

Los otros dialquiléteres del dietilenglicol se purificaron siguiendo el mismo procedimiento antes descrito.

4 - PREPARACION Y PURIFICACION DE LOS INICIADORES.

4.1 - Isopropóxido de aluminio (AIP)

El isopropóxido de aluminio comercial contiene cantidades apreciables de isopropanol y óxidos e hidróxidos que proceden de su hidrólisis parcial. Con el fin de eliminarlos y obtener un producto de elevada pureza, se llevaron a cabo una serie de ensayos previos para establecer un procedimiento de purificación óptimo y que condujeron al que se resume a continuación (todas las operaciones se efectuaron bajo atmósfera inerte):

En un recipiente tipo shlenk calentado a 50° C se introdujo una muestra de AIP comercial y se mantuvo a vacío durante 12 h con el fin de eliminar todo el isopropanol y otros productos volátiles.

Tras esta operación, se procedió a añadir la cantidad de pentano anhidro necesaria para conseguir la disolución total del alcóxido. Este disolvente se eligió por tener un punto de ebullición bajo y por poseer un excelente poder disolvente para el AIP pero no para las especies hidrolizadas, que permanecen en forma de un precipitado. La solución turbia obtenida se filtró, bajo presión de argon, a través de un filtro de vidrio sinterizado con una fina capa de celita anhidra.

La solución incolora y transparente así obtenida se traspasó a un matraz conectado a un sistema equipado con un trap de nitrógeno líquido, donde se procedió a la eliminación del pentano, primero calentando suavemente y después mediante la aplicación de vacío durante varias horas. Por último, el sólido resultante se trasvasó a un recipiente mantenido bajo atmósfera inerte.

Por este procedimiento se obtuvo el AIP en forma de polvo cristalino blanco con un rendimiento total del ~ 80% y con un punto de fusión (en capilar cerrado) de 137-139°C, valor que corresponde exactamente al descrito en la literatura para el tetrámero puro²⁰⁹. La pureza del producto pudo comprobarse por determinación del contenido de aluminio mediante valoración complexométrica²⁴², obteniéndose una pureza del 100% ($\pm 0.5\%$) del teórico.

El AIP se caracterizó tanto por espectroscopía infrarroja como por RMN de ^1H y ^{13}C .

3.2 - Cloruro, bromuro, yoduro y acetato de cinc.

El cloruro, bromuro y yoduro de cinc utilizados fueron productos comerciales de la firma Aldrich con pureza superior al 99.99%, los cuales se sometieron a un calentamiento a 100° C bajo vacío durante 24h. El acetato de cinc se preparó a partir del correspondiente nitrato siguiendo el procedimiento descrito en la literatura²⁴³.

Parte experimental

En todos los casos los compuestos se guardaron en recipientes especiales bajo atmósfera inerte.

La gran cantidad de experiencias realizadas con el cloruro de cinc llevó a considerar la preparación de cantidades apreciables del mismo a partir de productos de calidad inferior, intentando además obtenerlo en un estado que facilitara su manipulación, habida cuenta de las dificultades que presenta el producto fundido (en barras o gránulos) para manejar y pesar cantidades con la exactitud requerida.

Las impurezas más importantes que acompañan al cloruro de cinc comercial, son sus correspondientes óxidos y oxihaluros procedentes de la hidrólisis que se produce por la manipulación del mismo en contacto con el aire húmedo.

Debido a su carácter de ácido de Lewis, se conocen desde hace tiempo numerosos aductos de cloruro de cinc con compuestos orgánicos oxigenados o nitrogenados²¹⁰⁻²¹², por lo que la obtención y recristalización de alguno de estos compuestos pareció un buen método para conseguir los objetivos propuestos.

Después de comprobar infructuosamente todos los ligandos de carácter etéreo descritos, los cuales formaban aductos poco estables y de composiciones no definidas, se ensayó el dietiléter del dietilenglicol (DIGLIET) con excelentes resultados.

El aducto correspondiente se pudo preparar por el procedimiento siguiente:

El cloruro de cinc comercial se fundió en un matraz y se calentó hasta que cesó el desprendimiento gaseoso. El aceite transparente e incoloro formado se enfrió bajo corriente de argón, cubriendo a continuación el sólido resultante con el DIGLIET.

El matraz se tapó con un septum y se calentó, con agitación ocasional, a 100° C hasta que se disolvió la mayor parte del cloruro de cinc. La solución turbia, que contenía los óxidos insolubles en suspensión, se filtró bajo presión de argón en caliente, a través de un filtro de vidrio sinterizado con celita anhidra.

La solución transparente obtenida, cristalizó al enfriar en forma de pequeños cristales. Para proceder a una posterior purificación, se eliminaron las aguas madres

y tras añadir una nueva porción de DIGLIET anhidro se procedió a realizar la recrystalización del producto, proceso que se repitió dos veces.

Por último, los cristales se recogieron por filtración, se lavaron primero con DIGLIET y después, repetidamente, con pentano anhidro y se dejaron secar pasando una corriente de argón a través del producto.

El aducto se obtiene en forma de pequeños cristales incoloros y transparentes con un punto de fusión (capilar cerrado) de 91-92° C. La estequiometría del mismo pudo establecerse en una molécula de DIGLIET por cada molécula de ZnCl₂ mediante determinación del contenido de cinc y de cloruro por análisis volumétrico y gravimétrico²⁴² respectivamente.

Los ensayos realizados mostraron también que el producto posee una estabilidad térmica relativamente alta, detectándose la pérdida del disolvente sólo en condiciones de vacío y temperaturas superiores a los 100°C. Tampoco se detectó, en esas condiciones y con un periodo de calefacción de 10 días, la rotura del enlace éter descrita para muchos ácidos de Lewis.

La caracterización de este producto se realizó por espectroscopía infrarroja y por RMN de ¹H y ¹³C.

Los espectros de RMN mostraron las mismas señales que para el disolvente puro, pero a diferentes desplazamientos debido al efecto que produce la coordinación de los oxígenos con el átomo de cinc. El hecho de que dicha coordinación afecte al desplazamiento de todos los grupos metileno, parece indicar que ésta se produce a través de los tres oxígenos del DIGLIET, sin que con los datos disponibles se pueda asignar una estructura concreta de forma inequívoca.

Este compuesto de coordinación resultó tener algunas ventajas respecto al cloruro de cinc, sobre todo en cuanto a su manipulación, debido a que su aspecto microcristalino y el hecho de tener un mayor peso molecular facilita la pesada de cantidades exactas.

Por otra parte, su solubilidad en DIGLIET y otros disolventes es muy superior a la del mismo cloruro de cinc lo cual facilita la preparación de las disoluciones.

Parte experimental

3.3 - Hidróxido y t-butóxido potásico.

Se partió de los productos comerciales de la firma Fluka que se purificaron como sigue:

El t-butóxido potásico se recrystalizó en tetrahydrofurano y se mantuvo a vacío durante 12h con el fin de eliminar completamente el disolvente.

El hidróxido potásico se pulverizó bajo argon y se mantuvo a vacío durante 12h con calefacción (100°C).

3.4 - Catalizador de Teyssié (μ -oxo-isopropóxido de cinc y aluminio; $\text{Al}_2\text{ZnO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$)

Este iniciador se preparó por condensación del isopropóxido de aluminio con el acetato de cinc en decalina a 200°C, según uno de los procedimientos descritos por M.Osgan y Ph. Teyssié²¹⁸. El sólido amarillo obtenido se caracterizó por su contenido en cinc y aluminio, determinado por complexometría, encontrándose una relación Zn/Al ~ 0.5.

3.5 - Preparación de las disoluciones de los distintos iniciadores y coiniciadores.

En un estudio donde se pretende analizar los cambios que se producen en el proceso de polimerización al variar las condiciones y sobre todo las proporciones entre los distintos iniciadores y el monómero, se requiere un exacto control de las cantidades de los distintos componentes que se añaden en el medio de reacción.

Debido al gran número de experiencias realizadas y a las pequeñas cantidades de iniciador requeridas, no fue posible realizar el control de la adición por pesada ya que requería un tiempo considerable y suponía una fuente de error que conducía a resultados no reproducibles.

El problema se pudo resolver utilizando disoluciones estandarizadas de los distintos iniciadores y controlando las cantidades añadidas por medición de volúmenes exactos de dichas disoluciones mediante jeringas de precisión. Este método además aseguraba la homogeneidad del medio de polimerización desde los primeros momentos.

Las distintas disoluciones se prepararon pesando, con precisión de décima de milígramo y en cámara de guantes, las cantidades de iniciador calculadas para obtener 100 ml de una solución 0.10 M. A continuación, el matraz aforado donde se pesó el iniciador se llenó con 80 ml de DIGLIET, se tapó con un septum y se agitó hasta la total disolución del producto, con calefacción suave cuando fue preciso. Finalmente, a temperatura ambiente, el matraz se enrasó con la cantidad necesaria de DIGLIET.

Las concentraciones de iniciador se comprobaron por determinación complexométrica de cinc y aluminio. Todas las disoluciones utilizadas se ajustaban al intervalo comprendido entre 0.098 y 0.102 M.

De esta forma se prepararon soluciones 0.1M de AIP, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, H₂O y una solución 0.05M de ZnCl₂ que en todos los casos resultaron totalmente incoloras y transparentes. Utilizando el mismo procedimiento, también se prepararon soluciones de AIP y de cloruro de cinc de los restantes dialquiléteres del dietilenglicol.

La solución de acetato de cinc no se pudo preparar en ningún caso debido a la elevada insolubilidad del mismo.

Asimismo, con el fin de poder cuantificar la cantidad de iniciador mediante pesada, también se determinaron las densidades a 20° C de las distintas disoluciones con un picnómetro.

Parte experimental

5 - HOMOPOLIMERIZACION DEL FENILGLICIDILETER

5.1 - Procedimiento y condiciones.

En la gran mayoría de ensayos realizados, el monómero se polimerizó utilizando como iniciador el sistema AIP/ZnCl₂ y empleando como disolvente el dietiléter del dietilenglicol (DIGLIET). En todos los casos se partió de 0.01 mol de monómero y se trabajó con una concentración del mismo 2.58 M.

La polimerización se llevó a cabo en fase homogénea en pequeños reactores consistentes en un tubo de 30 ml de capacidad, cerrado herméticamente mediante un tapón roscado con interior de teflon. La temperatura de la reacción se controló colocando el tubo reactor en una gradilla fijada en el interior de un baño termostático de polietilenglicol 400. La temperatura se mantuvo constante con una oscilación máxima de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Con el fin de evitar todo contacto con la humedad ambiental, todo el proceso de mezcla de los reactivos, se realizó dentro de una cámara de guantes, utilizando material rigurosamente seco y bajo atmósfera de argon.

El procedimiento seguido en las distintas experiencias fue el siguiente:

Las cantidades de los distintos reactivos introducidas en cada tubo de polimerización se controlaron cuidadosamente. En el caso del monómero, la cantidad requerida (1.50 g, 0.01 mol) se midió por pesada, mientras que para el caso de las disoluciones de los iniciadores así como para el disolvente de polimerización, la adición se realizó midiendo los volúmenes necesarios (de 0.2 a 2.5 ml) mediante distintas jeringas de precisión (± 0.001 ml).

La adición de los reactivos se realizó siempre siguiendo el orden: monómero, solución de AIP, solución de ZnCl₂ y los demás coiniadores (H₂O, etc). Tras la adición de cada nuevo reactivo, la mezcla se homogenizó mediante una agitación suave. Finalizada su adición, se añadió la cantidad de DIGLIET necesaria

para completar los 2.5 ml del mismo. La mezcla final resultó una solución incolora y completamente transparente.

En aquellos casos en los que la experiencia consistía en el seguimiento de una determinada variable a lo largo del tiempo, los reactivos se mezclaron en un múltiplo de las cantidades requeridas y tras una homogenización, se tomaron alícuotas, pesando en cada tubo de polimerización, las cantidades calculadas equivalentes a 0.01 mol de monómero.

Cuando se utilizaron como iniciadores AIP, ZnCl₂, KOH o K(t-BuO), se partió de 3.0 g (0.02 mol) de FGE y los iniciadores se pesaron directamente sin utilizar DIGLIET como disolvente. En el caso de la experiencia realizada con el sistema AIP/Zn(OAc)₂ o con el catalizador de Teyssié, también se partió de 0.02 moles de FGE y los iniciadores se midieron por pesada. Los procedimientos utilizados y resultados obtenidos para estas experiencias, se comentarán en el apartado correspondiente a la síntesis de modelos poliméricos.

En las experiencias de polimerización coordinativa, la mezcla de reacción durante las primeras horas va tomando una tonalidad amarilla, que es tanto más pronunciada cuanto mayor es la proporción de cinc y la temperatura utilizadas. Al cabo de un periodo que oscila entre las 6 y 12 h comienza a aparecer un precipitado de polímero, que va aumentando hasta formarse una masa compacta, lo cual requiere entre 24 y 48 h.

Para separar el polímero del disolvente de polimerización y de las fracciones oligoméricas, se utilizó el siguiente procedimiento:

Se procedió a abrir, en caliente, el reactor de polimerización y a añadir 25 ml de una mezcla de hexano-benceno en la proporción 9:1 y con un 2% de ácido acético. La mezcla se batió mecánicamente con la ayuda de una espátula hasta que el polímero quedó finamente dividido en forma de un polvo blanco en una disolución amarillenta. A continuación el tubo se volvió a cerrar y la mezcla se dejó reposar, con agitación ocasional, durante 24 h. Este tratamiento permitió extraer todas las especies solubles y que el ácido acético actuara hidrolizando y solubilizando los restos de los iniciadores metálicos.

Parte experimental

Concluido el periodo de reposo, el polímero insoluble se recogió por filtración en un crisol de vidrio sinterizado previamente tarado y se lavó concienzudamente, primero con dos porciones de 25 ml de la mezcla precipitante anterior y después con dos porciones de hexano. Finalmente el polímero se secó manteniéndolo en una estufa de vacío a 60°C durante 48h.

Los polímeros obtenidos fueron sólidos pulverulentos de color blanco o ligeramente cremoso.

5.2 -Fraccionamiento del polímero: obtención de las fracciones soluble, insoluble y oligomérica.

Después de distintos ensayos, se comprobó que el polímero obtenido por el método anterior, se podía separar en dos fracciones de distinto peso molecular y características, que presentaban solubilidades marcadamente diferenciadas en las mayoría de disolventes, por lo que se procedió a aislarlas mediante un fraccionamiento en acetona siguiendo el siguiente procedimiento:

El polímero se introdujo en un matraz de 250 ml y después de añadir acetona (100 ml por gramo), se mantuvo a reflujo durante 12h, al cabo de las cuales, se dejó enfriar y se mantuvo en reposo durante el mismo periodo. El polímero no disuelto, se separó por filtración, se lavó con varias porciones de acetona y se secó siguiendo el mismo procedimiento que para el polímero mezcla (polímero sin fraccionar). El producto pulverulento de color blanco constituye la fracción insoluble.

Para recuperar y purificar la fracción soluble, se concentraron las aguas madres y el sólido amarillento resultante se redisolvió en cloruro de metileno. Con el fin de eliminar del polímero los aniones (Cl^- y AcO^-) y los cationes (Zn^{2+} y Al^{3+}), presentes como resultado de la descomposición de los iniciadores, la solución se agitó durante una hora, primero con una resina fuertemente ácida (Amberlyst 15) y

después con una de carácter básico débil (Amberlyst A-21), siguiendo el procedimiento descrito para otros poliéteres²⁴⁴.

Una vez separadas las resinas, se procedió a filtrar la solución a través de un filtro de Teflon de 45 micras y a evaporar el disolvente en un rotavapor. Los restos de compuestos volátiles que todavía quedaban, se acabaron de eliminar manteniendo el producto obtenido en la estufa de vacío a 60°C durante una semana. Todas las fracciones solubles fueron sólidos de color amarillento, que reblandecían fácilmente al ser calentados.

De la mezcla de hexano-benceno, utilizada para precipitar y lavar el polímero crudo, se pudo aislar otra fracción, de carácter oligomérico, por destilación a vacío del DIGLIET y restos de FGE que acompañan al aceite obtenido después de evaporar el disolvente de precipitación. Esta tercera fracción, denominada "fracción oligomérica", era de color amarillo y de aspecto aceitoso.

Las dos fracciones principales del PFGE (soluble e insoluble) presentaron notables diferencias en cuanto a su densidad, solubilidad, cristalinidad, etc.. La caracterización de las mismas mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido y otras, se ha descrito a lo largo de los capítulos de caracterización correspondientes.

6 - COPOLIMERIZACION DEL FENILGLICIDILETER.

6.1 - Procedimiento.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo las experiencias de copolimerización del fenilglícidiléter con derivados diglicídlicos fueron las mismas que para los ensayos de homopolimerización salvo que, en este caso, se añadió la correspondiente cantidad del compuesto diglicídlico.

El tubo de polimerización se llenó siguiendo el orden, comonomero, FGE, iniciadores y disolvente. Las cantidades pesadas de los dos monómeros fueron las

Parte experimental

calculadas para obtener proporciones del 1, 2, 3, 5, 10 y 25% en equivalentes de compuesto diglicídico por mol de FGE.

Cuando los reactores se colocaron en el baño termostático, al igual que en el caso de la homopolimerización, la mezcla fué tomando una coloración amarilla más intensa en este caso. Con el tiempo la mezcla se transformó en una masa transparente, uniforme y completamente compacta.

El proceso de separación del copolímero se realizó de la misma forma que para el correspondiente homopolímero. En este caso, sin embargo, el hecho de que se trate de un copolímero entrecruzado, dificultó grandemente la tarea de trituración y homogenización del mismo, quedando en la mayoría de los casos como una mezcla heterogénea. Por esta razón, para asegurarse la eliminación de los restos de disolvente ocluido, el proceso de secado a vacío se extendió a una semana a la temperatura de 80°C.

6.2 - Fraccionamiento del copolímero.

Puesto que la fracción de interés es el copolímero entrecruzado, el procedimiento se centró en separar la fracción insoluble lo más exenta posible de las fracciones solubles de bajo peso molecular.

Para ello el fraccionamiento se llevó a cabo varias veces, calentando a reflujo el copolímero con acetona durante 12 h (100 ml de acetona por gramo) y filtrando en caliente. Finalmente, la fracción insoluble separada por filtración, se lavó con varias porciones de acetona caliente. De las aguas del filtrado se recuperó la fracción soluble eliminando el disolvente mediante un rotavapor. Ambas fracciones se secaron a vacío y a 60°C durante una semana.

Las fracciones solubles resultaron ser masas vítreas de color amarillento, que formaban aceites viscosos con propiedades adhesivas cuando se reblandecían por calentamiento. Las fracciones insolubles fueron sólidos de color blanco o amarillento y con propiedades elásticas en algunos de los casos

Salvo en el caso de la fracción soluble, que no presenta entrecruzamiento, los copolímeros fueron completamente insolubles en todos los disolventes mostrando, como era de esperar sobre todo en caliente, una gran capacidad de hinchamiento especialmente con los disolventes clorados como el 1,1,2,2-tetracloroetano.

7 - SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS MODELO.

7.1 - MODELOS SENCILLOS.

Muchas de las reacciones de síntesis descritas a continuación, se basan en el ataque y apertura del anillo oxiránico de distintos compuestos glicídlicos. Generalmente dicho ataque puede conducir a dos compuestos isómeros provenientes de los dos tipos de apertura posibles²⁴⁵.

Normalmente el producto predominante en medio básico es el resultante del ataque "normal" mientras que el medio ácido favorece el producto del ataque "anormal"²⁴. En los compuestos glicídlicos, sin embargo, la presencia de un grupo electronegativo en la posición β respecto del anillo oxiránico, modifica la reactividad de éste, hasta el punto de que se produce siempre, casi exclusivamente, el producto de apertura "normal" que conduce al correspondiente alcohol secundario, incluso en medio ácido^{176,177}.

Debido a este comportamiento, los compuestos modelo resultantes del ataque "anormal" (alcoholes primarios y haluros secundarios) se obtuvieron en pequeñas proporciones (no superiores al 5%) como subproductos que acompañaban al compuesto mayoritario de naturaleza "normal". Estos compuestos, debido a su pequeña proporción, no pudieron separarse del mayoritario pero sí pudieron caracterizarse perfectamente a partir de los correspondientes espectros de la mezcla.

Parte experimental

La caracterización de todos los compuestos modelo por RMN de ^{13}C se ha descrito en el anexo I. La caracterización por RMN de ^1H se recoge en esta parte experimental en forma de tablas donde se agrupan los compuestos de estructura y funcionalidad similar.

3-Fenoxi-1,2-propanodiol.

En un matraz de 500 ml equipado con un sistema de reflujo y de agitación magnética se introdujeron 9.4 g (0.1 mol) de fenol, 11.0 g (0.1 mol) de 3-cloro-1,2-propanodiol, 27.6 g (0.2 mol) de carbonato potásico anhidro y 0.9 g (0.005 mol) de BTMA (cloruro de benciltrimetilamonio). Finalmente, se añadieron 300 ml de acetona y la mezcla se calentó a reflujo con agitación vigorosa durante 5 h.

Concluida la reacción la mezcla se filtró, lavando el precipitado salino formado varias veces con acetona. La solución obtenida se concentró en el rotavapor y el aceite amarillento obtenido se fraccionó a vacío eliminando las primeras fracciones que contienen fenol y halohidrina sin transformar, recogiendo la que destila entre 170 y 174°C (4 mmHg).

Esta fracción, que es un aceite incoloro que solidifica al enfriar, se recrystalizó en una mezcla de acetato de etilo-hexano (1:3) y dejando enfriar a -30°C durante toda la noche. El producto cristalino de color blanco que se formó, se filtró y lavó con hexano, secándolo a temperatura ambiente bajo vacío.

Rendimiento: 9.26 g (55%).

Punto de fusión: 53-55°C (lit²⁴⁶ : 54.8°C)

1,3-Difenoxi-2-propanol.

En un matraz de 500 ml con reflujo y agitación magnética, se introdujeron 47.1 g (0.5 mol) de fenol, 25.8 g (0.2 mol) de 1,3-dicloro-2-propanol, 55.3 g (0.4 mol) de carbonato potásico anhidro y 1.28 g (0.005 mol) de yoduro de

tetraetilamonio. A la mezcla anterior se añadieron 300 ml de acetona y se calentó a reflujo durante 48 h.

Las sales formadas se separaron por filtración y la acetona se eliminó mediante rotavapor. El aceite resultante se disolvió en diclorometano y se extrajo varias veces con una solución de NaOH 5%.

La solución de diclorometano se secó con sulfato magnésico anhidro y se concentró en el rotavapor, con lo que se obtuvo un sólido blanco que venía acompañado por una pequeña cantidad de fenilglicidiléter. Este se eliminó triturando el sólido y lavándolo con 200 ml de una mezcla de hexano-benceno 9:1. El producto resultante se recrystalizó en isopropanol con lo que se obtuvo en forma de finos cristales de color blanco.

Rendimiento: 37.7 g (75.5%)

Punto de fusión: 81-84°C (lit^{240b} : 82-84°C)

1,3-Diisopropoxi-2-propanol.

En un matraz de 500 ml, equipado con un sistema de agitación magnética, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro de calcio, se disolvieron 3.8 g (0.165 mol) de sodio en 400 ml de isopropanol anhidro mediante ebullición a reflujo.

Cuando el sodio se hubo disuelto completamente se paró la calefacción, se dejó enfriar la mezcla y se reemplazó el refrigerante de reflujo por un embudo de adición con 19.7 g (0.17 mol) de 2,3-epoxipropil-isopropiléter (glicidil isopropiléter), el cual se añadió con agitación en pequeñas porciones en el transcurso de 2 h.

Terminada la adición, la mezcla se vertió sobre 800 ml de agua fría y después de homogeneizar, se extrajo con varias porciones de éter. Los extractos etéreos se secaron con sulfato magnésico anhidro, se concentraron en el rotavapor y el aceite incoloro obtenido se destiló, con una pequeña columna de fraccionamiento, recogiendo la fracción incolora que pasa entre 206 y 208°C.

Parte experimental

Rendimiento: 16.5 g (56.1%)

1-Fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol.

En un matraz de 250 ml equipado con refrigerante de reflujo, agitación magnética y protegido de la humedad mediante un tubo de cloruro de calcio, se disolvieron 2.3 g (0.1 mol) de sodio en 100 ml de isopropanol anhidro a reflujo. A continuación y mientras la mezcla estaba caliente, se fueron añadiendo a través de un embudo de adición 15.0 g (0.1 mol) de 2,3-epoxipropilfeniléter (FGE).

Terminada la adición, el matraz se dejó enfriar con agitación durante 12 h, tras lo cual se vertió su contenido sobre 500 ml de agua fría, extrayendo con varias porciones de éter el aceite formado.

Los extractos etéreos se secaron con sulfato magnésico anhidro y se concentraron mediante rotavapor. El aceite formado se fraccionó a vacío recogiendo la fracción incolora que destilaba a 176-178°C (20 mmHg).

Rendimiento: 14.5 g (69.0%)

DFGE (1,4-bis-fenoximetilen)-7-metil-3,6-dioxaoctan-1-ol)

Este producto oligomérico pudo aislarse del residuo de destilación de la reacción anterior. Por cuidadoso fraccionamiento a vacío del residuo se recogió la fracción que destilaba a 208-210°C (0.05 mmHg) que fue un aceite ligeramente amarillento que no solidificó al enfriar.

Rendimiento: 2.0 g (9.5%)

¹H RMN (CDCl₃) : δ = 1.18 ppm (dd, 6H- CH₃); 3.60 y 4.00 ppm (m, 11H); 6.88 y 7.26 ppm (m, 10H- ArH)

1-Fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol / 3-Fenoxi-2-isopropoxi-1-propanol

En un matraz de 250 ml con sistema de agitación magnética, se introdujeron 150 ml de isopropanol anhidro y 5 ml de ácido sulfúrico del 100%. Sobre la mezcla caliente se fueron añadiendo en pequeñas porciones 30 g (0.2 mol) de fenilglcidiléter de tal manera que la mezcla se mantuviera a ~ 80°C por el mismo calor que genera la reacción.

Terminada ésta, el contenido del matraz se vertió sobre 500 ml de agua-hielo y después de neutralizar la mezcla se extrajo con varias porciones de éter. Los extractos etéreos se lavaron con agua, se secaron y se concentraron mediante el rotavapor. El aceite amarillo obtenido se fraccionó, recogiendo la fracción que destiló entre 120 y 130°C (2 mm Hg), que era un aceite incoloro consistente en aproximadamente un 95% del alcohol 2º y un 5% del alcohol primario deseado.

Rendimiento : 28 g (67%)

Acetato de 1-fenoxi-3-isopropoxi-2-propanol.

En un matraz de 50 ml con un refrigerante de reflujo terminado en un tubo de cloruro de calcio y un sistema de agitación magnética se introdujeron, en el siguiente orden, 6.4 g (0.03 mol) de 3-fenoxi-1-isopropoxi-2-propanol, 5.6 g (0.07 mol) de piridina y 3.3 g (0.033 mol) de anhídrido acético. La mezcla se calentó a 100° C durante 6 h después de lo cual el contenido del matraz se vertió sobre 200 ml de agua-hielo y se dejó reposar durante 6 h. La fase orgánica formada se extrajo con varias porciones de diclorometano y los extractos se lavaron primero con HCl 5% , después con NaHCO₃ 5% y finalmente con agua.

La solución se secó y concentró mediante rotavapor, obteniéndose un aceite amarillo que se fraccionó a vacío recogiendo la fracción incolora que destilaba a 90-93°C (0.1 mmHg).

Rendimiento: 5.35 g (79.6%)

Parte experimental

1-Cloro-3-fenoxi-2-propanol / 2-Cloro-3-fenoxi-1-propanol

En un matraz de 1000 ml equipado con un sistema de agitación magnética se añadieron 400 ml de ácido clorhídrico del 35% y después se adicionaron lentamente 27 g (0.18 mol) de fenilglicidiléter con lo que se produjo una reacción exotérmica y la temperatura de la mezcla ascendió a ~ 60°C.

Concluida la adición, la mezcla se mantuvo agitando a dicha temperatura durante 2 h y después 4 h a temperatura ambiente. Durante ese periodo se fue formando un aceite amarillento que se extrajo con varias porciones de éter.

Los extractos etéreos se lavaron concienzudamente, primero con agua, después con solución de carbonato sódico al 5% y finalmente otra vez con agua. Seguidamente se procedió a secar y eliminar el éter mediante rotavapor y a fraccionar el aceite resultante recogiendo, la fracción que destilaba entre 127-130° C (3 mm Hg) que era un líquido aceitoso incoloro que contenía aproximadamente un 5% del producto resultante del ataque "anormal".

Rendimiento: 25 g (75%)

1-Bromo-3-fenoxi-2-propanol / 2-Bromo-3-fenoxi-1-propanol

Por el mismo procedimiento utilizado para la clorohidrina, se mezclaron 6 g (0.04 mol) de fenilglicidiléter con 100 ml de ácido bromhídrico del 48%.

Al cabo de 6 h se extrajo el producto de reacción y el aceite obtenido se fraccionó, recogiendo la fracción que destilaba a 115-118°C (0.5 mm Hg), que era una aceite incoloro y que contenía aproximadamente el mismo porcentaje de producto "anormal" observado anteriormente.

Rendimiento: 5.8 g (63%)

1-Fenoxi-3-iodo-2-propanol / 3-Fenoxi-2-iodo-1-propanol.

Utilizando el mismo procedimiento anterior y partiendo de 6 g (0.04 mol) de fenilglícidiléter y 100 ml de ácido yodhídrico del 57%, se obtuvo un aceite anaranjado que se fraccionó, recogiendo la fracción que destilaba a 124-127°C (0.5 mm Hg) y que era un aceite amarillento con la misma composición aproximada que en los dos casos anteriores.

Este producto mostró una marcada tendencia a descomponerse formando yodo en presencia del aire. Esta descomposición pudo evitarse añadiendo unos fragmentos de cobre metálico, tanto al efectuar la destilación como en su posterior almacenamiento.

Rendimiento 6.9 g (62%)

1-Fenoxi-2-butanona.

a) Síntesis del 1-fenoxi-2-butanol.

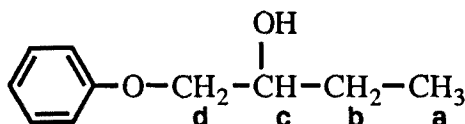
En un reactor de presión de 100 ml se introdujeron 18.8 g (0.2 mol) de fenol, 15.9 g (0.22 mol) de 1,2-epoxibutano y 0.2 g de una solución de NaOH al 50%. Una vez cerrado herméticamente se calentó a 100°C durante 24 h sumergiéndolo en un baño termostático.

Terminada la reacción, la mezcla se disolvió en 200 ml de éter y se lavó, primero con NaOH al 2% y después varias veces con agua. La solución a continuación se secó, se concentró mediante rotavapor y finalmente el aceite resultante se fraccionó a vacío recogiendo la fracción que destiló a 90-92°C (0.1 mmHg) en forma de un aceite incoloro.

Rendimiento : 26 g (78.2%)

Parte experimental

¹H RMN (CDCl₃): δ = 0.97 ppm (t, 3H- a); 1.56 ppm (m, 2H- b); 3.11 ppm (s, 1H- OH); 3.80 ppm (m, 1H- c); 3.87 ppm (d, 2H- d); 6.88 y 7.22 ppm (m, 5H- ArH).



b) Oxidación del alcohol a cetona.

En un matraz de 250 ml se disolvieron 16.6 g (0.1 mol) de 1-fenoxi-2-butanol en 50 ml de éter y con fuerte agitación se añadieron gota a gota, durante una hora, 50 ml (0.033 mol) de mezcla crómica, que se había preparado anteriormente disolviendo 10 g de dicromato sódico en 30 ml de agua, añadiendo 7.3 ml de ácido sulfúrico y ajustando finalmente a 50 ml con agua.

Durante la adición, la temperatura se mantuvo entre 25 y 30°C y terminada ésta, la mezcla se agitó por espacio de 6h a la misma temperatura. Terminada la reacción, la fase etérea se lavó con una disolución de NaHCO₃ y con agua, después se secó y se concentró en rotavapor, quedando un aceite amarillo.

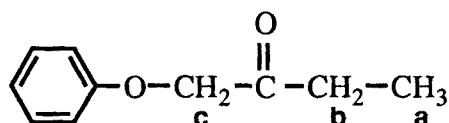
Con el fin de purificar la cetona de las trazas de alcohol sin transformar que la acompañaban, el producto obtenido se agitó durante 24h con 200ml de una solución concentrada de bisulfito sódico al cual se había añadido 0.5 g de BTMA.

El sólido cristalino formado se recogió por filtración a vacío y se secó en estufa de vacío a 40°C, después se lavó varias veces con hexano y se hidrolizó calentándolo a reflujo 30 min con una solución de HCl al 10%. La cetona recuperada se extrajo con éter y después de eliminar el disolvente, se fraccionó a vacío, recogiendo la fracción entre 75 y 78°C (0.1 mmHg) que estaba formada por un líquido ligeramente amarillento.

Rendimiento total : 9.5 g ; 58%

¹H RMN (CDCl₃) : δ= 1.07 ppm (t, 3H- a); 2.58 ppm (q, 2H- b); 4.50 ppm (s, 2H-c); 6.85, 6.96 y 7.26 ppm (m, 5H- ArH).

FT-IR (KBr) : ν_{C=O} 1725 cm⁻¹



Caracterización de los distintos compuestos por ¹H RMN

Los distintos protones de la región alifática de los compuestos sintetizados dieron espectros de primer orden, por lo que pudo llevarse a cabo su asignación. Los protones aromáticos por el contrario formaban un sistema de segundo orden constituido por dos señales centradas a ~ 6.9 y 7.3 ppm.

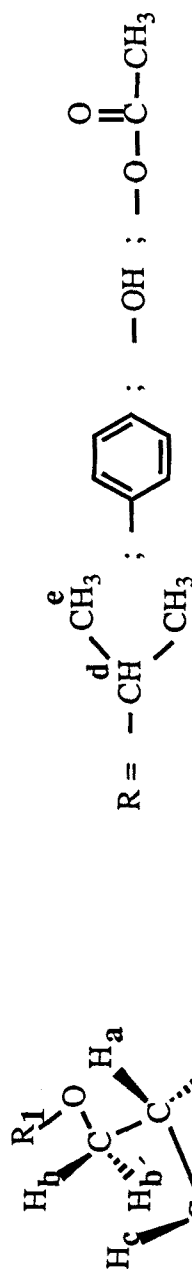
En la **tabla 6** se recogen las asignaciones realizadas, indicando los desplazamientos y las constantes de acoplamiento observadas para cada uno de los protones de la zona alifática. En dicha tabla sólo se consideran los compuestos mayoritarios, ya que en el caso de los minoritarios, debido a la pequeña intensidad y al solapamiento de sus señales, éstos sólo se pudieron caracterizar por RMN de ¹³C.

Las asignaciones de los protones se han realizado mediante cálculos empíricos y teniendo en cuenta que en todos los casos, excepto para el acetato, la estructura de los distintos compuestos puede considerarse como un sistema conformacional con libertad limitada debido a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares. Esta rigidez relativa permitió considerar como premisa de cálculo que J_{cis} > J_{trans}²⁴⁷.

En la **figura 103** también se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de protón del 1,3-diisopropoxi-2-propanol, compuesto que puede considerarse representativo del resto de compuestos modelo.

Parte experimental

Tabla 6 - Desplazamientos y constantes de acoplamiento de la región alifática de los distintos compuestos modelo.

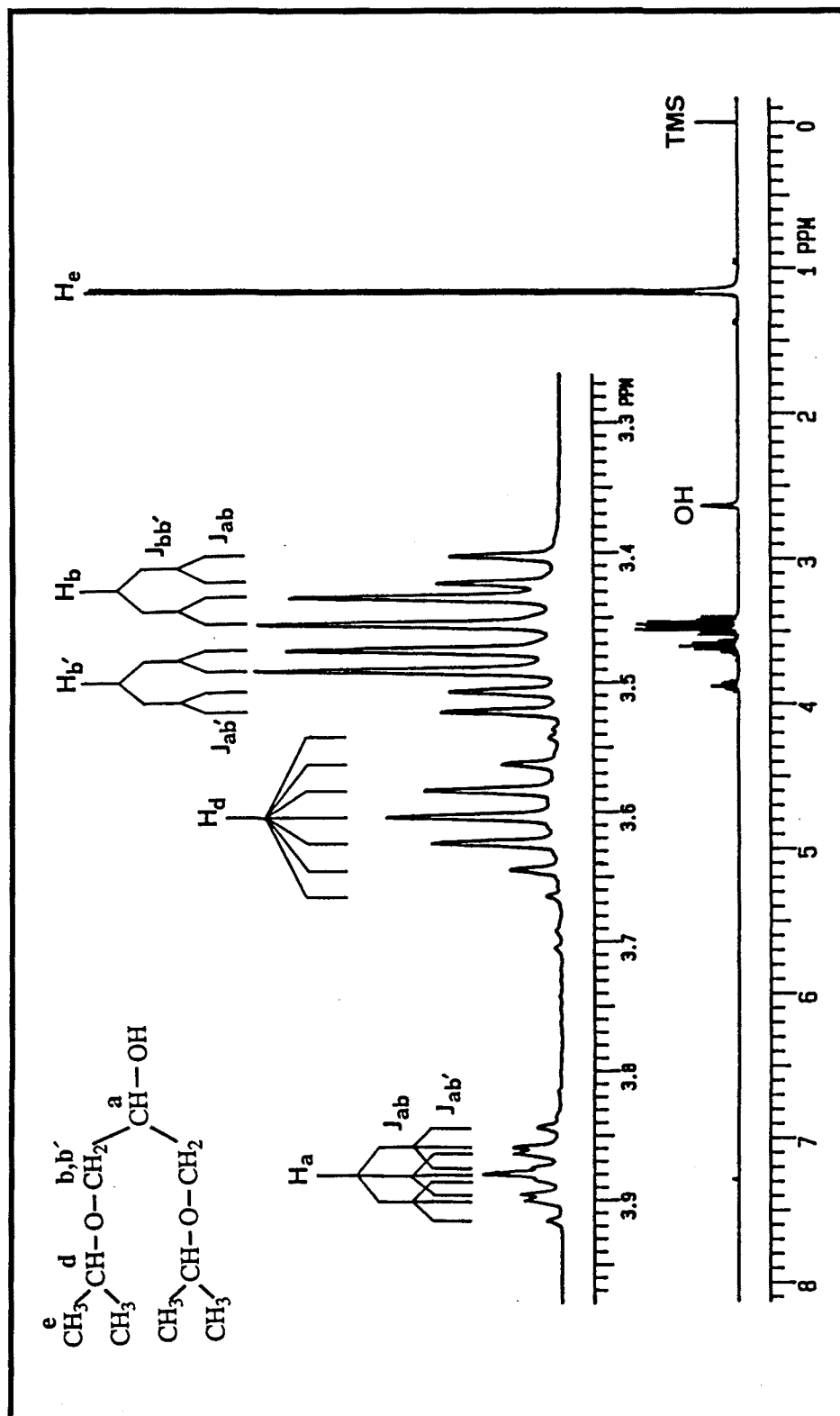


Sustituyente	Desplazamiento químico (ppm)								J (Hz)			
	Ha	Hb	Hb'	Hc	Hc'	Hd	He	OH	Jgem	Jcis	Jtrans	JCH-CH3
R1=R2 = Ph	4.40	4.13	4.17	---	---	---	---	3.10	Jbb'	Jab	Jab'	---
R3 = OH	m	dd	dd	---	---	sept	dd	s	9.51	5.97	4.86	
R1=R2=i-Pr	3.88	3.43	3.50	---	---	3.60	1.18	2.68	Jbb'	Jab	Jab'	Jde
R3 = OH	m	dd	dd	---	---	sept	dd	s	9.52	6.21	4.68	6.09
R1 = Ph	4.13	4.00	4.04	3.55	3.62	3.63	1.18	2.58	Jbb'	Jab	Jab'	Jde
R2 = i-Pr	m	dd	dd	dd	dd	sept.	dd	s	Jcc'	Jac	Jac'	6.02
R3 = OH									9.60	6.00	4.44	

R1 = Ph R2 = OH R3 = OH	4.10 m	3.74 dd	3.84 dd	4.03 d		---	---	2.72 s	Jbb' 11.31	Jab 5.28	Jab' 3.51	---
				3.72 dd	3.79 dd	---	---	2.60 s	Jbb' 9.50 Jcc' 11.26	Jab 5.40 Jac 5.60	Jab' 5.02 Jac' 5.18	---
R1 = Ph R2 = Br R3 = OH	4.17 m	3.56 dd	3.64 dd	4.02 dd	4.05 dd	---	---	2.69 s	Jbb' 10.44 Jcc' 9.54	Jab 5.52 Jac 5.37	Jab' 5.22 Jac' 5.22	---
R1 = Ph R2 = I R3 = OH	3.95 m	3.34 dd	3.43 dd	4.05 dd	4.02 dd	---	---	2.74 s	Jbb' 10.35 Jcc' 9.39	Jab 5.64 Jac 5.80	Jab' 5.10 Jac' 4.00	---
R1 = Ph R2 = i-Pr R3 = AcO	5.25 m	4.12 dd	4.17 dd	3.69 dd	3.64 dd	3.60 sept.	1.14 dd	CH ₃ COO 2.09 s	Jbb' 10.23 Jcc' 10.44	Jab 5.28 Jac 5.25	Jab' 4.50 Jac' 4.95	Jde 6.09

Parte experimental

Figura 103 - Espectro de RMN de ^1H del 1,3-diisopropoxi-2-propanol realizado en deuterocloroformo.



7.2 - MODELOS POLIMERICOS

Se preparó una serie de homopolímeros del fenilglicidiléter con iniciadores distintos al sistema estudiado. El resto de los polímeros utilizados como modelos (polietilenglicol 6000, polipropilenglicol 4000 y polipropilenglicol con grupos finales óxido de etileno 2800) fueron productos comerciales de la firma Aldrich que se sometieron a un proceso de secado y eliminación de volátiles manteniéndolos 12h bajo vacío a 60°C.

Para preparar los distintos PFGE se utilizaron básicamente los mismos procedimientos descritos en el apartado de homopolimerización, introduciendo ligeras variaciones en el proceso de separación y purificación del polímero. A continuación se resumen las variaciones realizadas y las características de los distintos polímeros en función de los iniciadores utilizados para su preparación:

a) Iniciadores aniónicos (hidróxido y t-butoxido de potasio)

La polimerización se llevó a cabo a 100°C, durante cinco días, partiendo de 3.0 g (0.02 mol) de monómero, en ausencia de disolvente. La relación monómero/iniciador empleada fue de 50/1

Los polímeros se aislaron lavándolos dos veces con 50 ml de hexano-benceno 9:1. Para eliminar los restos de los iniciadores los aceites espesos resultantes se disolvieron en diclorometano y la solución se lavó, primero dos veces con ácido clorhídrico al 5%, después dos veces con bicarbonato sódico al 5% y finalmente con agua. Las soluciones se secaron con sulfato magnésico anhidro y se concentraron a sequedad en el rotavapor. Los polímeros resultantes se secaron manteniéndolos en estufa de vacío a 80°C durante cinco días. Los rendimientos fueron prácticamente cuantitativos.

El PFGE obtenido con KOH fue un producto viscoso, incoloro y translúcido, de peso molecular promedio en número ~ 2200 y una polidispersidad de 1.4 (SEC).

Parte experimental

El PFGE obtenido con K (t-BuO) fue también un producto viscoso de color marrón claro, translúcido, con $M_n \sim 2000$ y una polidispersidad de 2.5 (SEC).

b) Iniciadores catiónicos (cloruro de cinc e isopropóxido de aluminio)

Se siguió exactamente el mismo procedimiento que en el caso anterior.

El PFGE obtenido con $ZnCl_2$ fue un producto viscoso de color anaranjado y transparente con un $M_n \sim 1100$ y una polidispersidad de 1.4 (SEC).

El polímero obtenido con AIP fué un producto viscoso, incoloro y transparente, de $M_n \sim 1900$ y una polidispersidad de 1.6 (SEC).

c) Otros iniciadores coordinativos.

Se prepararon dos muestras de PFGE utilizando como iniciadores, por una parte el sistema AIP/ $Zn(AcO)_2$ y por otra el catalizador de Teyssié. En ambos casos se partió de 3.0 g (0.02 mol) de monómero y se trabajó con las relaciones monómero iniciador 100/1 y $Zn/Al = 0.5$ utilizando como disolvente DIGLIET.

El procedimiento seguido en la polimerización, purificación y fraccionamiento del polímero fué el descrito en el correspondiente apartado de homopolimerización (excepto en que tanto el acetato de cinc como el catalizador de Teyssié se introdujeron en el reactor por pesada y no en forma de solución), el tiempo de polimerización fue de 8 días y la temperatura de $100^\circ C$. Los polímeros, que se obtuvieron con una conversión superior al 95% en ambos casos, fueron sólidos blancos que pudieron ser fraccionados dando un 37.7% y un 76% de fracción insoluble para el sistema AIP/ $Zn(AcO)_2$ y el de Teyssié respectivamente.

Todos los polímeros modelo preparados se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja y por RMN de 1H y ^{13}C .

TECNICAS DE CARACTERIZACION

Puntos de fusión

Fueron determinados en un aparato Tottoli para puntos de fusión de la marca BUCHI modelo 510. Las determinaciones se realizaron en un capilar abierto en todos los casos excepto para las sustancias higroscópicas en que se utilizó un capilar cerrado y lleno de argon.

Densidades

Las densidades de las soluciones de DIGLIET se determinaron a 25°C por el método de pesada con la utilización de un picnómetro.

Las densidades de los polímeros se determinaron a 25°C por el método de flotación en disolventes puros.

Solubilidades

Se determinaron ensayando proporciones de polímero del 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 y 5 % (p/v) en distintos disolventes de calidad comercial.

Los ensayos en frío se realizaron agitando la mezcla durante 12 h.

Parte experimental

Los ensayos en caliente se realizaron agitando a la temperatura de ebullición del disolvente o a 120° C si el punto de ebullición era superior.

Análisis elemental.

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrogeno y azufre, se realizaron por duplicado en un microanalizador Carlo Erba EA 1108, utilizando como patrones de referencia ácido benzoico y sulfanilamida. El cálculo de la proporción de monómero difuncional incorporado en el copolímero se realizó a partir del % de S.

El contenido de cloro se determinó mediante un microcoulómetro EUROGLAS en los laboratorios de BASF-Aweta, utilizando como referencia una solución de KCl.

Viscosidades

Se han determinado mediante un viscosímetro Ubbelohde (DIN 51562) conectado a un sistema de medición automática Schott AVS310, instalado en un baño termostático Schott CT 050/1 con una unidad de refrigeración exterior constituida por un segundo baño termostatzado (Selecta 6000382).

Las medidas se realizaron a partir de soluciones al 0.2% en 1,1,2,2-tetracloroetano 99% Aldrich (50.0 mg de polímero en 25.0 ml de disolvente) y se determinaron a $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$.

Los resultados se expresaron como viscosidades inherentes y se calcularon a partir de la expresión:

$$\eta_{\text{inherente}} = \frac{\ln t/t_0}{c}$$

Donde t y t_0 son los tiempos de caída de la disolución y el disolvente y c es la concentración de polímero en g/dl.

Cromatografía líquida (HPLC)

Las determinaciones se realizaron en un cromatógrafo líquido HP 1090 y en un Waters 600E multisolvent sistem, utilizando en ambos casos un detector ultravioleta Waters 484 sintonizado a una longitud de onda de 254 nm.

En el primer caso se utilizó una columna SPHERISORB OBS-2 (C-18; 5 μ) y se trabajó a 40°C con un flujo de 1ml/min utilizando como eluyente acetonitrilo/agua 40:60.

Con el segundo equipo se utilizó una columna RADIAL-PAK tipo 8NVC18 (C-18; 4 μ) de Waters con un flujo de 1ml/min empleando como eluyente acetonitrilo/agua 90:10 y 80:20.

Cromatografía de exclusión por volumen hidrodinámico (SEC)

Los distintos análisis de la fracción soluble se realizaron en un equipo Waters 510 con un detector ultravioleta Waters 484 sintonizado a una longitud de onda de 254 nm. El procesamiento matemático de los resultados se realizó con el Software MAXIMA 820-BASELINE 810 de la misma firma.

Para las fracciones de PFGE-soluble el sistema de separación empleado fue una precolumna conectada en serie a un sistema formado por una columna lineal Shodex K80M de la firma Waters (intervalo 2×10^3 - 4×10^6 ; 47300 platos teóricos/m) y una segunda columna lineal PLGEL 3 μ MIXED-E de la firma Polymer Laboratories (intervalo 10^2 - 3×10^4 ; 97200 platos teóricos/m).

Parte experimental

El disolvente empleado fue diclorometano grado HPLC y las condiciones utilizadas fueron: temperatura 25°C, flujo 1ml/min, concentración de la muestra 0.2% y volumen de inyección 100 µl. Todas las muestras se inyectaron por triplicado.

Para las fracciones insolubles se utilizó el mismo equipo conectado a una columna lineal ULTRASTYRAGEL 7µ de la firma Waters (intervalo 2×10^3 - 4×10^6). Como detector se utilizó un equipo de índice de refracción Shimatzu RID-6A. En este caso se empleó como disolvente 1,1,2,2-tetracloroetano grado HPLC y las mismas condiciones indicadas anteriormente exceptuando que la concentración de la mezcla inyectada fue del 0.05% y que ésta se preparó instantes antes de efectuar el análisis.

Ambos sistemas se calibraron mediante standards de poliestireno (11 standards; intervalo de 120 a 3150000 g/mol) ajustando los resultados a un polinomio de 6º grado con un coeficiente de correlación de 0.9998 y una desviación standard de 0.028.

Espectroscopía infrarroja

Los distintos espectros infrarrojos se registraron con un aparato Nicolett 5ZDX FT-IR. Las muestras sólidas se prepararon en pastilla de bromuro potásico. Los aceites viscosos y las muestras líquidas se prepararon en film sobre ventanas de NaCl. Las experiencias realizadas en atmósfera inerte en la zona de 400 a 700 nm se realizaron en film líquido entre ventanas de PE (HD), con una celda construida expresamente para tal fin.

Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{27}Al

Los diferentes espectros han sido registrados en un aparato Varian Gemini 300 (con sonda de 500 MHz), con transformada de Fourier, operando a 300 MHz para ^1H , 75.4 MHz para ^{13}C , 282.2 MHz para ^{19}F y 78.1 MHz para ^{27}Al .

Los disolventes utilizados fueron: deuterocloroformo, tetracloroetano-d₂, benceno-d₆, piridina-d₅, acetona-d₆ y dimetiléter del dietilenglicol deuterado (DIGLIME-d₁₄). Las condiciones utilizadas para cada núcleo y tipo de experiencias se enumeran a continuación:

a) Espectros de ¹H:

Realizados todos en deuterocloroformo y utilizando como referencia el TMS. La concentración de las muestras fué del ~ 0.1 % para los compuestos sencillos y del ~ 0.2% para los poliméricos.

Las experiencias de integración en polímeros se efectuaron registrando el espectro con un D1 (first delay) de 2 s.

b) Espectros de ¹³C:

Se realizaron en diversos disolventes deuterados utilizando como referencia la señal del disolvente. La concentración empleada en las muestras fué del ~10% para los compuestos sencillos y del ~ 20% para los polímeros.

Espectros de compuestos sencillos: se realizaron en deuterocloroformo a temperatura ambiente utilizando 256 acumulaciones.

Espectros del PFGE-soluble: se registraron principalmente en deuterocloroformo realizando de 60.000 a 200.000 acumulaciones con control de la temperatura a 30°C y aumento de la sensibilidad, LB (line broadening)= 0.5 a 0.01)

Las experiencias de cuantificación se registraron con un D1 de 5s (>10 veces el T1 máximo calculado para los carbonos alifáticos) y en condiciones de "inverse gated decoupling" (tiempo de adquisición relativamente pequeño y desacoplador conectado sólo durante el periodo de adquisición).

Parte experimental

Espectros del PFGE-insoluble y de los copolímeros: se realizaron en tetracloroetano-d₂ en estado de gel. Las muestras se prepararon calentando durante unos minutos a 100 °C el polímero y el disolvente, hasta que no se observara mayor hinchamiento. Los espectros se registraron con un D1 de 2s, NT (number of transients) = 100.000 y control de la temperatura a 30°C.

Espectros de los ensayos con los iniciadores : se realizaron en tetracloroetano-d₂ y DIGLIME-d₁₄ utilizando tubos de resonancia para atmósfera inerte con septum (OMNI-FIT 507-OF-7 de Wilmad).

Experiencias de "incremento de la señal por transferencia de polarización" DEPT: se registraron en deuterocloroformo, utilizando los parámetros standard y con control de la temperatura a 30°C. Con los compuestos sencillos se realizaron 64 acumulaciones y 30.000 en el caso de los polímeros.

Experiencias en dos dimensiones:

a) Correlación de desplazamientos vía acoplamiento escalar, COSY: se realizó con los parámetros standard utilizando una ventana reducida y control de la temperatura. NT = 64 acumulaciones.

b) Correlación heteronuclear de desplazamiento químico, HETCOR: se registró también con los parámetros standard realizando 2.000 acumulaciones.

Experiencias de determinación de los tiempos de relajación: se realizaron mediante la técnica de inversión/recuperación de poblaciones utilizando las secuencias de pulsos habituales.

La preparación de la muestra se realizó filtrando la solución de polímero en deuterocloroformo a través de un filtro de Teflon de 20 µ y desoxigenándola durante 20 minutos haciendo pasar una corriente de helio a través de un microdifusor. La concentración de la muestra fue del ~ 28%(p/v). Se realizaron 1.800 acumulaciones,

lo que supuso un tiempo de adquisición de 150h, no obteniéndose una relación señal/ruido satisfactoria para algunas de las señales de baja intensidad por lo que, en estos casos, no fué posible efectuar los cálculos correspondientes.

Experiencias de derivatización con TAI y TFAA: las muestras se prepararon "in situ" momentos antes de registrar el espectro correspondiente.

El procedimiento utilizado para preparar las muestras consistió en añadir, una vez preparada la solución e introducida en el tubo de resonancia, la cantidad necesaria del reactivo más un exceso del 50%. A continuación el tubo se tapó y se dejó durante 5 minutos en un baño de agua a 60°C para asegurar que la reacción fuera completa.

c) Espectros de ¹⁹F:

Los espectros se registraron en deuterocloroformo utilizando como referencia el triclorofluorometano (CFC1₃ = 0 ppm). A las distintas señales se les asignó valores de desplazamiento positivos o negativos según que aparecieran apantalladas o desapantalladas con respecto a la referencia.

Trifluoroacetatos: se prepararon por reacción de los polímeros con anhídrido trifluoroacético en benceno siguiendo el procedimiento descrito en la literatura¹⁶⁷; como patrón interno se utilizó el trifluoroetanol.

Aductos con hexafluoroacetona (HFA): Los correspondientes aductos se prepararon por reacción "in situ" del polímero correspondiente con una disolución saturada de HFA en deuterocloroformo en el mismo tubo de resonancia. La mezcla se dejó reaccionar durante 10 minutos colocando éste en un baño de agua a 40°C.

La solución saturada del reactivo se preparó generando la HFA gas por adición del correspondiente trihidrato sobre un exceso de ácido sulfúrico concentrado mantenido a 40°C y haciéndolo burbujear por un colector que contenía el disolvente. Los estudios de desplazamiento químico se realizaron registrando los espectros en un

Parte experimental

tubo coaxial y utilizando como referencias secundarias la 3-trifluorometilbenzofenona y las propias señales de la HFA libre y de la HFA hidrato.

Las experiencias de cuantificación se realizaron añadiendo, junto con el polímero exactamente pesado (~ 50 mg), una cantidad de DMG (dimetilglioxima) también pesada con precisión. La DMG forma un aducto de composición definida con la HFA que es utilizado como patrón de integración interno. Los espectros se registraron utilizando una ventana reducida (10 ppm), con un D1 de 5 s y realizando 320 acumulaciones.

d) Espectros de ^{27}Al :

Se registraron en soluciones de DIGLIET y éter etílico utilizando un tubo coaxial y empleando deutero-benceno como fuente de señal para el "Lock" y el acetilacetato de aluminio como referencia. Se realizaron 5000 acumulaciones con control de la temperatura (30°C).

Diagramas de polvo de Rx

Se registraron en un difractómetro de polvo Siemens D500 de los servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

Calorimetría diferencial de barrido DSC

Los estudios calorimétricos se han llevado a cabo en un equipo Mettler TA4000, con un calorímetro DSC 30. El tratamiento de los datos se realizó con el Graphware TA72AT.5. Se trabajó con muestras de 12 mg utilizando cápsulas estándar perforadas bajo atmósfera inerte.

Las experiencias dinámicas se realizaron a diversas velocidades de barrido (predominantemente a 10°C/min.) y con diversos intervalos de temperatura (-100°C a 300°C). Las experiencias isotermas de envejecimiento se realizaron introduciendo la muestra a temperatura ambiente y calentándola a 100°C/min hasta la temperatura deseada.

Análisis termogravimétrico

Se ha llevado a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7 bajo atmósfera inerte con muestras de 3 a 5 mg a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Anexo: Todas las pesadas de precisión en las experiencias de cuantificación tanto por RMN como por microcoulometría fueron realizadas en una balanza de precisión Perkin-Elmer AD-2.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ZnCl₂
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6

Parte experimental

Las experiencias de síntesis se realizaron en un reactor de vidrio (predominantemente a 10°C/min) y con diversos intervalos de temperatura (-100°C a 300°C). Las experiencias de caracterización de los polímeros se realizaron introduciendo la muestra a temperatura ambiente y calentándola a 100°C/min hasta la temperatura deseada. Los análisis de los polímeros se realizaron en un equipo DMG-LA-1000, también con un intervalo de calentamiento de 10°C/min. Los datos se registraron en un equipo de registro de datos (10 bits) y se analizaron con el software de registro de datos (10 bits).

Análisis termogravimétrico

Se ha llevado a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las experiencias se realizaron en un reactor de vidrio (predominantemente a 10°C/min) y con diversos intervalos de temperatura (-100°C a 300°C). Las experiencias de caracterización de los polímeros se realizaron introduciendo la muestra a temperatura ambiente y calentándola a 100°C/min hasta la temperatura deseada. Los análisis de los polímeros se realizaron en un equipo DMG-LA-1000, también con un intervalo de calentamiento de 10°C/min. Los datos se registraron en un equipo de registro de datos (10 bits) y se analizaron con el software de registro de datos (10 bits).

Diagramas de flujo de Rs

Se registraron en un difractómetro de polvo Siemens D5000 de los servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

Calorimetría diferencial de barrido DSC

Los estudios calorimétricos se han llevado a cabo en un equipo Mettler TA4000, con un calorímetro DSC 30. El tratamiento de los datos se realizó con el Graphware TA72AT. Se trabajó con muestras de 12 mg utilizando cápsulas estándar perforadas bajo atmósfera inerte.

5. CONCLUSIONES

Conclusiones

1. El AIP y el ZnCl₂ reaccionan entre sí para dar un aducto del tipo donor-aceptor de estructura compleja, posiblemente polimérico en el cual también participa el disolvente (DIGLIET).
2. La formación de esta especie activa precisa un período de inducción, tanto más corto cuanto más elevada es la temperatura.
3. En los primeros estadios de la reacción, el monómero es atacado por el cloruro de cinc para dar oligómeros halogenados, en los que el halógeno se encuentra principalmente unido a un carbono primario.
4. El fenilglicidiléter se coordina a través del oxígeno oxiránico al átomo de cinc del complejo iniciador, desplazando de éste la molécula de DIGLIET inicialmente coordinada.
5. Los oligómeros halogenados formados en la primera etapa de la reacción, también son capaces de formar parte del complejo iniciador, siendo éstos los responsables de que una fracción de las cadenas de polímero estén iniciadas por grupos halogenados.
6. El poli(fenilglicidiléter) obtenido con este sistema iniciador ha podido ser separado en tres fracciones diferentes: una fracción oligomérica, una fracción atáctica y una fracción isotáctica. El aducto iniciador es el único responsable de la formación de estas tres fracciones, dependiendo su proporción relativa de la composición del iniciador y en definitiva de la relación molar Zn/Al.

Conclusiones

7. Para relaciones Zn/Al menores de 0.5 se produce una gran cantidad de oligómeros. La fracción soluble del PFGE es de bajo peso molecular y con un elevado porcentaje de irregularidades. La conversión en polímero isotáctico es baja.
8. Para relaciones Zn/Al entre 0.5 y 1 se produce mayoritariamente polímero regular, del cual un elevado porcentaje es isotáctico. La formación de oligómero es mínima.
9. Para relaciones Zn/Al superiores a 1.0 vuelve a aumentar lentamente la proporción de oligómeros y de irregularidades. El porcentaje de polímero isotáctico, también descende.
10. El peso molecular de la fracción isotáctica descende al aumentar la proporción de cloruro de cinc en el sistema iniciador indicando la presencia del cinc en los puntos estereoregularmente activos.
11. Las mejores condiciones obtenidas de entre las variables estudiadas, que llevan a una máxima conversión en fracción insoluble isotáctica de elevado peso molecular, son relación Zn/Al 0.5, monómero/iniciador 100/1 y una temperatura de reacción de 100°C.
12. La conversión y el peso molecular de las fracciones isotáctica y atáctica aumentan proporcionalmente al carácter de ácido de Lewis de la sal de cinc utilizada en la formación del iniciador.
13. La presencia de cantidades pequeñas de agua como coiniciador, hasta relación agua/Al 1.0, produce un aumento en la conversión en polímero isotáctico a expensas de la fracción atáctica. En este intervalo se produce asimismo un aumento del peso molecular de la fracción isotáctica.

14. Para proporciones superiores de agua/Al disminuyen las conversiones y pesos moleculares de ambas fracciones, aumentando notablemente la formación de oligómeros.
15. En la fracción isotáctica se observan únicamente uniones regulares cabeza-cola con un porcentaje de diadas isotácticas de ~ 80%. Mayoritariamente, las cadenas presentan grupos iniciales isopropóxido y grupos finales hidroxilo. También se observa una pequeña proporción de cadenas iniciadas por cloro.
16. La fracción atáctica posee uniones irregulares (entre 2 y 6 %) y un porcentaje de diadas isotácticas del ~60%. En esta fracción las cadenas terminan en grupos hidroxilo, presentando como máximo un 50% de las cadenas grupos isopropóxido iniciales, siendo el resto grupos halogenados.
17. Los grupos halogenados están unidos a un carbono primario, y su proporción aumenta en ambas fracciones, isotáctica y atáctica, con la cantidad de cloruro de cinc empleada en el sistema iniciador.
18. El polímero isotáctico presenta un elevado grado de cristalinidad, estando constituido por cristalitos de distinto tamaño y grado de perfección lo que se traduce en la observación de varias endotermas de fusión, detectadas por DSC.
19. El máximo grado de cristalinidad se observa en las polimerizaciones llevadas a cabo a 100°C con la relación monómero-iniciador 100/1 y en presencia de agua.
20. La entalpia de fusión y el máximo de la endoterma aumentan paralelamente a la proporción de agua empleada como coiniador, indicando un mayor tamaño de cristalitos o una mayor perfección de los mismos.

Conclusiones

21. La estabilidad térmica del polímero isotáctico estudiada por termogravimetría es superior a la del polímero atáctico, observándose una temperatura de alrededor de 420°C para un 10% de pérdida de peso.
22. En la copolimerización del FGE, el número de moléculas de derivado diglicídico incorporadas y el grado de entrecruzamiento aumenta con la proporción de compuesto difuncional empleada. Paralelamente, también aumenta la conversión en copolímero entrecruzado.
23. En el copolímero entrecruzado con elevadas proporciones de compuesto difuncional parte de los grupos glicídicos permanecen sin reaccionar o forman ramificaciones cortas.
24. Junto al copolímero entrecruzado y en menor proporción, se produce un copolímero de estructura moderadamente ramificada y de carácter atáctico. El copolímero entrecruzado posee un elevado grado de regio y estereoregularidad, lo que permite una ordenación cristalina, que disminuye al aumentar el grado de entrecruzamiento.
25. El grado de conversión y de entrecruzamiento del copolímero están influenciados por la longitud y rigidez del compuesto diglicídico utilizado, aumentando ambos con la distancia entre los dos grupos glicídico.
26. La estabilidad térmica de los copolímeros entrecruzados aumenta proporcionalmente al grado de entrecruzamiento. Para los copolímeros con mayor grado de entrecruzamiento, la temperatura a la cual se produce una pérdida del 10% de peso aumenta unos 100°C respecto a la observada para el homopolímero.

1. T. Furukawa, T. Saegusa, "Polymerization of Aldehydes and Oxides"
Interscience Publishers, John Wiley & Sons (1963), pag. 123.
2. Y. Ishii, S. Saito, "Ring-Opening Polymerization" Ed. K.C. Price, B.I.
Reagan, Marcel Dekker, New York (1969) Vol. 1, pag. 13.
3. C.C. Price, Acc. Chem. Res. 2, 4 (1971).
4. N.C. Billingham, "Development in Polymerization-1" Ed. R.N. Hazard,
Applied Science Publishers LTD, London (1971), pag. 147.
5. G. Odian, "Principles of Polymerization" Second Edition, John Wiley &
Sons (1971).
6. "Ring-Opening Polymerization" Vol. 1, Elsevier Applied Science
Publishers, New York, 1984.
 - a) K.J. Ivin, Y. Saegusa, pag. 1.
 - b) S. Imai, I. Saito, pag. 183.
7. J.E. McGrath, "Ring-Opening Polymerization" ACS Symposium Series
286, 1 (1985).
8. A. Warty, Ann. Chem. Phys. 49, 230 (1979).
9. H. Staudinger, O. Szwedler, Ber. 62, 2395 (1929).
10. H. Staudinger, H. Liebman, Ann. 585, 41 (1945).
11. "The Chemistry of the Ether Linkage" 3. Part, Interscience Publishers,
John Wiley & Sons (1967).
 - a) D. Peters, pag. 1.
 - b) C.C. Price, pag. 499.
 - c) T. Saegusa, M. Teramae, pag. 243.
 - d) E. Saegusa, T. Furukawa, pag. 11.

1. J. Furukawa, T. Saegusa. "Polymerization of Aldehydes and Oxides"
Interscience Publishers, John Wiley & Sons (1963), pág. 125.
2. Y. Ishii, S. Sakai. "Ring-Opening Polymerization" Ed. K.C. Frish, S.L.
Reegan. Marcel Dekker, New York (1969) Vol 2, pág. 13.
3. C.C. Price. Acc. Chem. Res. 294 (1974).
4. N.C. Billingham. "Developments in Polymerization-1" Ed. R.N. Haward.
Applied Science Publishers LTD, London (1978), pág. 147.
5. G. Odian. "Principles of Polymerization" Second Edition, John Wiley &
Sons (1981), a) pág. 509 b) pág.109, 112.
6. "Ring-Opening Polymerization" Vol 1, Elsevier Applied Science
Publishers, New York. 1984.
a) K.J. Ivin, T. Saegusa., pág. 1
b) S Inoue. T. Aida., pág. 185
7. J.E. McGrath. "Ring-Opening Polimerization" ACS Symposium Series
286, 1 (1985).
8. A. Wurtz. Ann. Chim. Phys. **69**, 330 (1863).
9. H. Staudinger, O. Schweitzer. Ber. **62**, 2395 (1929).
10. H. Staudinger, H. Lehmann. Ann. **505**, 41 (1933).
11. "The Chemistry of the Ether Linkage" S. Patai, Interscience Publishers,
John Wiley & Sons. (1967).
a) D. Peters. pág. 1
b) C.C. Price. pág. 499
c) S. Searles, M. Tamres. pág. 243
d) E. Staude, F. Patat. pág. 21

Bibliografia

- e) R.J. Gritter. pág. 373.
12. N. Bagget. "Comprehensive Organic Chemistry", Sir Derek Barton, W. David Ollins. Pergamon Press (1979), vol 1, pág. 799
13. M.E. Pruitt, J.M. Baggett. (Dow Chemical Co.) U.S.Pat. 2, 706 (1955), Chem. Abstr. 49, 9325f, (1955).
14. C.C. Price, M. Osgan. J. Am. Chem. Soc. 78, 4787 (1956).
15. G.Gee, W.C.E. Higginson, J.B. Jackson. Polymer. 3, 231 (1962).
16. M. Osgan, C.C. Price. J. Polym. Sci. 34, 153 (1959).
17. J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, A.Kawasaki. Makromol. Chem. 32, 90 (1959).
18. E.J. Vandenberg. J. Polym. Sci. 47, 486 (1960).
19. R.O. Colclough, G. Gee, A.H. Jagger. J. Polym. Sci. 48, 273 (1960).
20. E.J. Vandenberg. J. Am. Chem. Soc. 83, 3538 (1961).
21. E.J. Vandenberg. Polym. Lett. 2, 1085 (1964).
22. C.C. Price, R. Spector. J. Am. Chem. Soc. 88, 4171 (1966).
23. "Comprehensive Polymer Science" Volume 3, Vol. Ed. G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt. Ed. Sir G. Allen, J.C. Bevington. Pergamon Press.(1989).
- a) T. Tsuruta, Y. Kawakami. pág. 457
- b) E.J. Goethals, S. Penczek, S. Slomkowski, P. Kubisa. Pág. 711, 725, 751
- c) T. Tsuruta, Y. Kawakami. pág. 489
24. C.C. Price, D.D. Carmelite. J. Am. Chem. Soc. 88, 4039 (1966).
25. A. Deffieux, S. Boileau. Polymer. 18, 1047 (1977).
26. L.St. Pierre, C.C. Price. J. Am. Chem. Soc. 78, 3432 (1956).
27. D.M. Simons, J.J. Verbanc. J. Polym. Sci. 44, 303 (1960).

28. M. Sepulchre, A. Khalil, V. Spassky. *Makromol. Chem.* **180**, 131 (1979).
29. A. Stolarzewicz. *Makromol. Chem.* **187**, 745 (1986).
30. G. Gee, W.G.E. Higginson, K.J. Taylor, M.W. Trenholme. *J. Chem. Soc.* 4298 (1961).
31. L.C. Case, N.H. Rent. *Polym. Lett.* **2**, 417 (1964).
32. Z. Jedlinski, M. Bero, J. Kasperczyk, M. Kowalczuk. *ACS Symp. Ser.* **286**, 205 (1985).
33. Z. Jedlinski, J. Kasperczyk, A. Dworak, B. Matuszewka. *Makromol. Chem.* **183**, 587 (1982).
34. D.J. Worsfold, A.M. Eastham. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 900 (1957).
35. G.A. Latremouille, G.T. Merrall, A.M. Eastham. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 120 (1960).
36. W.M. Pasika. *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 4287 (1965).
37. R.E. Parker, N.S. Isaacs. *Chem. Rev.* **59**, 758 (1959).
38. R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa. *Makromol. Chem.* **40**, 64, (1960).
39. C. Booth, W.C.E. Higginson, E. Powell. *Polymer.* **5**, 479 (1964).
40. F.M. Rabagliati, F. Lopez-Carrasquero. *Eur. Polym.J.* **21**, 1061 (1985).
41. E.J. Vandenberg. *J. Polym. Sci. Part. A-1.* **7**, 525 (1969).
42. T. Uryu, H. Shimazu, K. Matsuzaki. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **11**, 275 (1973).
43. T.Araki, T. Aoyagi, N. Ueyama, T. Aoyama, H. Tani. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **11**, 699 (1973).
44. R.A. Miller, C.C. Price. *J. Polym. Sci.* **34**, 161 (1959).
45. A. Noshay, C.C. Price. *J. Polym. Sci.* **34**, 165 (1959).

Bibliografia

46. P.E. Ebert, C.C. Price. *J. Polym. Sci.* **46**, 455 (1960).
47. P. Teyssié, J.P. Bioul, A. Hamitou, J. Heuschen, L. Hocke, R. Jérôme, T. Ouhadi. *ACS Polymer Preprints* **18**, 65 (1977).
48. P. Teyssié, J.P. Bioul, P. Condé, J. Druet, J. Heuschen, R. Jérôme, T. Ouhadi, R. Warin. *ACS Symp. Ser.* **286**, 97 (1985).
49. E.J. Vandenberg. *J. Polym. Sci. Part A.* **24**, 1423 (1986).
50. T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue. *Makromol. Chem.* **182**, 1073 (1981).
51. S. Inoue, T. Aida. *ACS Symp. Ser.* **286**, 137 (1985).
52. S. Inoue. *ACS. Symp. Ser.* **496**, 195 (1992).
53. G. Natta. *J. Polym. Sci.* **16**, 143 (1955).
54. T. Tsuruta, S. Inoue. *Science & Technology* **66** (1967).
55. C.C. Price, M. Krishna, B.T. DeBona, B.C. Furie. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3964 (1972).
56. R.A. Sheldon, T. Fueno, T. Tsunetsugu, J. Furukawa. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **3**, 23 (1965).
57. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, Y. Yokota. *Makromol. Chem.* **81**, 191 (1965).
58. T. Hagiwara, M. Ishimori, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **182**, 502 (1981).
59. H. Kageyama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **3**, 947 (1982).
60. P. Sigwalt. *Pure & Appl. Chem.* **48**, 257 (1976).
61. N. Spassky. *ACS Polymer Preprints* **18**, 76 (1977).
62. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa. *Makromol. Chem.* **53**, 215 (1962).

63. T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori, N. Yoshida. *J. Polym. Sci. Part C* **4**, 267 (1963).
64. S. Inoue, T. Tsuruta, N. Yoshida. *Makromol. Chem.* **79**, 34 (1964).
65. C.C. Price, R. Spector. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2069 (1965).
66. M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yosuka, N. Kasai. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **49**, 1165 (1976).
67. P. Condé, L. Hocks, P. Teyssié, R. Warin. *ACS Symp. Ser.* **496**, 149 (1992).
68. C.C. Price, R. Spector, A.L. Tumolo. *J. Polym. Sci. Part A-1* **5**, 407 (1967).
69. N. Ueyama, T. Araki, H. Tani. *Macromolecules* **7**, 153 (1974).
70. E.J. Vandenberg. *ACS Symp. Ser.* **496**, 2 (1992).
71. Y. Ishii, S. Sekiguchi, M. Hattori. *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 1497 (1961). *Chem. Abs.* **57**, 4859g (1961).
72. M. Okada, M. Hayashi, M. Yamashita, Y. Ishii. *Kogyo Kagaku Zasshi* **66**, 1489 (1963). *Chem. Abs.* **45**, 3201g (1964).
73. Pat. Fr. 1.369.863, (1964).
74. Pat. Brit. 929.209 (1963).
75. M.F. Sorokin, L.S. Mikhailova. *Vysokomol. Soed.* **6**, 677 (1964). *Chem. Abs.* **60**, 3201e (1964).
76. M. Okada, S. Fujii, Y. Yamashita, Y. Ishii. *Kogyo Kagaku Zasshi* **66**, 115 (1963). *Chem. Abs.* **59**, 4046g (1963).
77. M.F. Sorokin, Z.A. Kochnova. *Vysokomol. Soed.* **6**, 101 (1964).
78. R.O. Colclough, G. Gee, W.C.E. Higginson, J.B. Jackson, M. Litt. *J. Polym. Sci.* **34**, 171 (1959).
79. Z. Jedlinski, J. Kasperczyk, A. Dworak. *Eur. Polym. J.* **19**, 899 (1983).

Bibliografia

80. W. Tänzer, J. Wintzer, H. Müller, M. Fedtke. *Polym. Bull.* **17**, 31 (1987).
81. Z. Jedlinski, A. Dworak, M. Bero. *Makromol. Chem.* **180**, 949 (1979).
82. Z. Jedlinski, M. Bero, A. Dworak, E. Piechowiak. *Acta Polym.* **30**, 249 (1979).
83. A. Dworak, Z. Jedlinski. *Polymer* **21**, 93 (1980).
84. A. Dworak, Z. Jedlinski. *Polymer* **21**, 1102 (1980).
85. Z. Jedlinski, M. Bero, P. Szewczyk, A. Dworak. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **19**, 749 (1981).
86. J. Kasperczyk, A. Dworak, Z. Jedlinski. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 663 (1981).
87. M. Bero. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **20**, 191 (1982).
88. H. Haubenstock, V. Panchalingam, G. Odian. *Makromol. Chem.* **188**, 2789 (1987).
89. R.B. Merrifield. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2149 (1963).
90. D.C. Sherrington, P. Hodge. "Syntheses and Separations Using Functional Polymers" John Wiley & Sons (1988).
91. M. Lazar, T. Bleha, J. Rychly. "Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers". Ellis Horwood Lim. John Wiley & Sons (1989).
92. W.T. Ford, E.C. Blossey. "Preparative Chemistry Using Supported Reagents" Ed. P. Laszlo Academic Press (1987).
93. J. Bo, X. Ming. *Eur. Polym. J.* **28**, 827 (1992).
94. C. G. Gebelein. *ACS Symp. Ser.* **285**, 535 (1985).
95. L.G. Donaruma, O. Vogl, Eds. "Polymeric Drugs" Academic Press. New York (1960)

96. J.G. Bots, L. van der Does, A. Bantjes, B. Lutz. *British Polym J* **19**, 527 (1987).
97. J.G. Bots, L. van der Does, A. Bantjes. *Makromol. Chem.* **188**, 1665 (1987).
98. C.C. Price, L.R. Brecker. *J. Polym. Sci.: Part A-1* **7**, 575 (1969).
99. T. Aida, K. Wada, S. Inoue. *Macromolecules* **20**, 237 (1987).
100. E.J. Vandenberg, J.C. Mullis. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **29**, 1421 (1991).
101. M.A. Llorente Uceta, A. Horta Zubiaga. "Técnicas de caracterización de polímeros" Ed. UNED, pág. 188.
102. M. Ishimori, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **64**, 190 (1963).
103. J. Furukawa, T. Saegusa, Y. Yokota. *Pure Appl. Chem.* **4**, 387 (1962).
104. Y. Ishii, Y. Yamashita, S. Suni. *Kobunshi Kagaku* **20**, 403 (1963)
105. D.C. Bradley. *A.C.S. Adv. in Chem. Ser.* **23**, 303 (1959).
106. "Inorganic Chemistry.- Principles of Structure and Reactivity-" J.E. Huheey, Ed Harper & Row Publishers.(1978) pág. 258.
107. "Inorganic Chemistry.-An Unified Approach-" W.W. Porterfield. Ed Addison-Wesley Publishing Company. (1984) pág 237.
108. H.N. Cheng. "Modern Methods of Polymer Characterization" Ed. H.G. Barth, J.W. Mays. John Wiley & Sons (1991) **113** pág 409.
109. F.A. Bovey. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **20/21**, 105 (1988).
110. W. Lapeyre, H. Cheradame, N. Spassky, P. Sigwalt. *J. Chim. Phys.* **70**, 838 (1973).
111. P. Guerin, S. Boileau, F. Subira and P. Sigwalt. *Eur. Polym. J.* **11**, 337 (1975).
112. A. Sato, T. Hirano, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **178**, 609 (1977).

Bibliografia

113. A. Dworak. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **6**, 605 (1985).
114. H.N. Cheng, D.A. Smith. *J. Appl. Polym. Sci.* **34**, 909 (1987).
115. V.D. Mochel, T.W. Bethea, S. Futamura. *Polymer* **20**, 65 (1979).
116. F.C. Schilling, A.E. Tonelli. *Macromolecules* **19**, 1337 (1986).
117. M. Sepulchre, A. Kassamaly, M. Moreau, N. Spassky. *Makromol. Chem.* **189**, 2485 (1988).
118. T. Biedron, P. Kubisa, S. Penczek. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **29**, 619 (1991).
119. H. Tani, N. Oguni, S. Watanabe. *Polym. Lett.* **6**, 577 (1968).
120. N. Oguni, K. Lee, H. Tani. *Macromolecules* **5**, 819 (1972).
121. N. Oguni, S. Watanabe, M. Maki, H. Tani. *Macromolecules* **6**, 195 (1973).
122. N. Oguni, S. Maeda, H. Tani. *Macromolecules* **6**, 459 (1973).
123. T. Uryu, H. Shimazu, K. Matsuzaki. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Letters Ed.* **11**, 275 (1973).
124. N. Oguni, S. Watanabe, H. Tani. *Polym. J.* **4**, 664 (1973).
125. N. Oguni, S. Shinohara, K. Lee. *Polym. J.* **11**, 755 (1979).
126. M.D. Bruch, F.A. Bovey, R.E. Cais, J.H. Noggle. *Macromolecules* **18**, 1253 (1985).
127. H. Tani, N. Oguni. *Polym. Lett* **7**, 803 (1969).
128. N. Spassky, A. Pourdjavadi, P. Sigwalt. *Europ. Polym. J.* **13**, 467 (1977).
129. N.L. Segre, F. Andruzzi, D. Lupinacci, P.L. Magagnini. *Macromolecules* **16**, 1207 (1983).
130. E.J. Wandenberg. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **23**, 915 (1985).

131. P. Goutte, M. Sepulchre, N. Spassky. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **6**, 235 (1986).
132. J. Kasperczyk, Z.J. Jedlinski. *Makromol. Chem.* **187**, 2215 (1986).
133. W.J. Feast, S. Matuszczak. *Eur. Polym. J.* **25**, 813 (1989).
134. H.N. Cheng. *ACS Symp. Ser.* **496**, 157 (1992).
135. M. Galià, J.C. Ronda, A. Mantecón, A. Serra, V. Cádiz. *Europ. Polym. J.* **28**, 175 (1992).
136. P.P. Kushch, G.U. Lagodzinskaya, B.A. Komanov. *Vysokomol. Soed.Ser. B* **21**, 708 (1979).
137. W. Kemp. "Organic Spectroscopy" Ed. MacMillan Press LTD (1975) pág 138.
138. R. Benn, H. Günter. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 350 (1983).
139. F.A. Bovey, P.A. Mirau. *Acc. Chem. Res.* **21**, 37 (1988).
140. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seilb, W. Simon. "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos" Ed. Alhambra (1980).
141. K.C. Ramey, W.S. Brey. "Reviews in Macromolecular Chemistry" Vol 2 Ed. G.B. Butler, K.F. O'Driscoll. Marcel Dekker, Inc., New York (1967).
142. F.A. Bovey. *Acc. Chem. Res.* **1**, 175 (1968).
143. A.E. Tonelli "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection" VCH Publishers (1989).
a) Pág. 1, 43 b) Pág. 55-70.
144. "Comprehensive Polymer Science" Volume 1, Vol. Ed. G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt. Ed. Sir G. Allen, J.C. Bevington. Pergamon Press (1989).

Bibliografia

- a) pág. 362, b) pág. 378, c) pág. 868, d) 903.
- 145.** J.C. Randall. "Polymer Secuence Determination Carbon 13-NMR Method" Ed. Academic Press (1977).
a) pág. 4-7 b) pág. 12-17, c) pág. 94-100, d) pág. 72.
- 146.** D.M. Grant, E.G.Paul. J. Am. Chem. Soc. **86**, 2984 (1964).
- 147.** F.W. Wehrli, A.P. Marchand, S. Wehrli. "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra" Ed John Wiley & Sons (1988) pág 26.
- 148.** A.E.Tonelli, F.C. Schilling. Acc. Chem. Res. **14**, 233 (1981).
- 149.** H. Friebolin. "Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy" Ed. VCH Publishers (1991) pag. 147-165.
- 150.** A. Abe, T. Hirano, T. Tsuruta. Macromolecules **12**, 1092 (1979).
- 151.** J.W. Akitt. "NMR and Chemistry -An Introduction to the Fourier Transform Multinuclear Era-" Ed. Chapman and Hall (1983), pág. 61-101.
- 152.** V.W. Goodlett. Anal. Chem. **37**, 431 (1965).
- 153.** H.D. Mak, M.G. Rogers. Anal. Chem. **44**, 837 (1972).
- 154.** Z. Samek, M. Budesinsky. Chem. Commun. **44**, 558 (1979).
- 155.** V.P. Boiko, V.K. Grishchenko. Acta Polym. **36**, 459 (1985).
- 156.** Y. Okamoto. ACS Symp. Ser. **286**, 361 (1985).
- 157.** V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky. ACS Symp. Ser. **496**, 205 (1992).
- 158.** F. Lagarde, L. Reibel, E. Franta. Makromol. Chem. **193**, 1087, 1099 (1992).
- 159.** T. Groom, J.S. Babiec, Jr y B.G. Van Leuwen. J. Cell. Plast. **10**, 43 (1974).
- 160.** A-T.D. Thi, J-P. Pascault. Makromol. Chem. Rapid Commun. **3**, 49 (1982).

161. A.K. Bose, P.R. Srinivasan. *Tetrahedron*. **31**, 3025 (1975).
162. S.L. Manatt. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1323 (1966).
163. G. Jung, W. Voelter, E. Breitmaier, E. Bayer. *Tetrahedron Lett.* **43**, 3785 (1969).
164. G. Jung, W. Voelter, E. Breitmaier, E. Bayer. *Anal. Chim. Acta* **52**, 382 (1970).
165. M. Kiyoshi, N. Chikakito. *Bunseki Kagaku* **30**, 71 (1981). *Chem. Abst.* **94**: 131682n (1981).
166. S.L. Manatt, D.D. Lawson, J.D. Ingham, N.S. Rapp, J.P. Hardy. *Anal. Chem.* **38**, 1063 (1966).
167. J.D. Ingham, D.D. Lawson, S.L. Manatt, N.S. Rapp, J.P. Hardy. *J. Macromol. Chem.* **1**, 75 (1966).
168. B.A. Komanov, V.P. Volkov y col. *Vysokomol. Soed. Ser. A* **25**, 1431 (1983).
169. H. Günter. "NMR Spectroscopy -An Introduction-" Ed. John Wiley & Sons (1980), pág. 342.
170. G.R. Laeder. *Anal. Chem.* **42**, 16 (1970).
171. G.R. Leader. *Anal. Chem.* **45**, 1700 (1973).
172. F.-L. Ho Floyd. *Anal. Chem.* **45**, 603 (1973).
173. F.-L. Ho Floyd, R.R. Kohler. *Anal. Chem.* **46**, 1302 (1974).
174. J.I. Kroschwitz, M. Winokur, H.J. Reich, J.D. Roberts. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5927 (1969).
175. L.P. Lindeman, J.Q. Adams. *Anal. Chem.* **43**, 1245 (1971).
176. J.K. Addy, R.E. Parker. *J. Chem. Soc.* 644 (1965).
177. J. Biggs, N.B. Chapman, V. Wray. *J. Chem. Soc.B* 66 (1971).

Bibliografia

178. Z. Jedlinski, A. Stolarzewicz, P. Szewczyk, R. Tymczynski. *Polym. Bull.* **2**, 555 (1980).
179. H. Knözinger "The Chemistry of the Hydroxyl Group" Ed. Saul Patai. Interscience Publishers (1971) pág 642.
180. H. Oedinger, Fr. Möller. *Angew, Chem. Int. Ed.* **6**, 76 (1967).
181. H. Oedinger, Fr. Möller, K. Eiter. *Synthesis* 591 (1972).
182. R.T. Conley "Espectroscopía infrarroja" Ed. Alhambra (1979).
183. F.P. Price. *J. Chem. Phys.* **36**, 209 (1962).
184. F.P. Price. "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science". Ed. G.G. Lpwy Marcel Dekker, New York (1970) pág 187.
185. B.J. Hunt, S.R. Holding. "Size Exclusion Chromatography" Ed. Blakie & Son Ltd. Chapman and Hall (1989).
186. C-Y. Kuo, T. Prodver. *ACS Symp. Ser.* **352**, 2 (1987).
187. M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama K. Kamada. "Polymer Handbook" Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, John Wiley & Sons (1989) pág. 187
188. G. Champetier, L. Minnerie. "Introducción a la Química Macromolecular" Ed. Espasa-Calpe S.A. (1973) a) pág. 329, b) pág. 148.
189. D.W. Van Krevelen "Properties of Polymers" Ed. Elsevier Scientific Publishing Company (1976) Pág. 576.
190. R.L. Miller. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Ed. H.F. Mark, M.G. Gaylord, N.M. Bikales Ed. John Wiley & Sons (1966).
Vol 4 a) pág.476; b) pág. 472; c) pág. 477; d) pág. 484, e) pág. 461.
191. S. Polizzi, G. Fagherazzi, A. Benedetti, M. Batagliarin, T. Asano. *Eur. Polym. Sci.* **27**, 85 (1991).
192. S.L. Aggarwal, L.F. Marker. *ACS Symp. Ser.* **6**, 38 (1974).
193. Y. Takada. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A1(7)**, 1369 (1967).

194. R.J. Cella, R. E. Hughes. ACS Symp. Ser **6**, 86 (1974).
195. M. Cesari, G. Perego, W. Marconi. Makromol. Chem. **94**, 194 (1966).
196. A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Saegusa, G. Kakogawa, R. Sakata. Polymer **315** (1960).
197. W. Wrasidlo. "Advances in Polymer Science Volume 13: Thermal Analysis of Polymers" Ed. H.J. Cantow y col. Springer-Verlag (1974).
198. A. Turi. "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Academic Press (1981).
199. L. M. Panova, S.P. Cherkhanov. Plast. Massy **15**, 60 (1973). Chem. Abst. **80**, 108968r (1974).
200. B. Wunderlich. "Thermal Analysis" Academic Press. Inc.(1990).
201. C. Price, E.J. Vandenberg. "Coordination Polymerization", Polymer Science and Technology Vol **19**, Ed. Plenum. (1984).
202. K. Burger. "Coordination Chemistry: Experimental Methods" Ed. London Butterworths, (1973).
203. K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Ed. John Wiley and Sons (1978).
204. "Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds" vol **16**, Ed. G Davison, E.A.V. Ebsworth. The Royal Society of Chemistry (1982).
205. W. Fieggen, H. Gerding. Rec. Trav. Chim. **90**, 410 (1971).
206. R.A. Nyquist, R.O. Kagel. "Infrared Spectra of Inorganic Compounds" Ed. Academic Press Inc. (1971).
207. J.V. Bell. Anal Chem. **25**, 1720 (1953).
208. V.J. Shiner, J.D. Whittaker, V.P. Fernández. J. Am. Chem. Soc. **85**, 2318 (1963).

Bibliografia

- 209. N.Y. Turova, V.A. Kozunov. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 5 (1979).
- 210. H. Rheinboldt, A. Luyken, H. Schmitmann. *J. Prakt. Chem.* **149**, 30 (1937).
- 211. R. Juhasz, L.F. Yntema. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3522 (1940).
- 212. L.F. Hatch, G.D. Everett. *J. Org. Chem.* **33**, 2551 (1968).
- 213. M. Barrelle, C. Béguin, S. Tessier. *Org Mag Res* **19**, 102 (1982).
- 214. R. Benn, A. Rufinska. *Angew. Chem. Int. Ed.* **25**, 861 (1986).
- 215. R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Krüger. *Angw. Chem. Int. Ed.* **22**, 779 (1983).
- 216. M. Osgan, Ph. Teyssié. *Polym. Letters* **5**, 789 (1967).
- 217. T. Ouhadi, J.P. Bioul, C. Stevens, L. Hocks, Ph. Teyssié. *Inorg.Chim. Acta.* **19**, 203 (1976).
- 218. M. Osgan, Ph. Teyssié. U.S. Patent 3,432,445. (1969).
- 219. E. Breitmaier, W. Voelter. "Carbon-13 NMR Spectroscopy" Ed. VCH (1987).
- 220. M.P. Stevens. "Polymer Chemistry An Introduction" Ed. Oxford University Press. (1990).
- 221. F. Strain. U.S. Pat. 2,765,296 (1956).
- 222. B. Phillips, C.W. McGray, C.T. Patrick. *Brit. Pat.* 857,122 (1960).
- 223. Unión Carbide Co. *Brit. Pat.* 863,714 (1961).
- 224. "Comprehensive Polymer Science" Ed. Sir G. Allen, J.C. Bevington. Vol. 2 (1989)
- 225. J.K. Stille, B.M. Culberston. *J. Polym. Sci.* 405 (1963).
- 226. S. Murouchi, Y. Hasebe, T. Tsuruta. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **173**, 2803 (1990).

227. F. Rodriguez. "Principles of Polymer Systems" Ed. Hemisphere Publishing Corporation. (1989).
228. A.Horta. "Macromoléculas" Ed. U.N.E.D. (1991).
229. G.C. Levy, G.L. Nelson. "Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 para Químicos Orgánicos". Ediciones Bellaterra S.A. (1976).
230. R.B. Seymour, C.E. Carraher. "Polymer Chemistry" Ed. Marcel Dekker, Inc. (1988).
231. M.J. Richardson, N.G. Savil. *Polymer* **16**, 753 (1975).
232. M. Gordon, W. Simpson. *Polymer* **2**, 383 (1961).
233. G. Ferfer, W.J. MacKnight. *Macromolecules* **18**, 280 (1985).
234. S.J. Clarson, J.E. Mark, C.C. Sun, K. Dodgson. *Eur. Polym. J.* **28**, 823 (1992).
235. C.C. Price, Y. Atarashi, R. Yamamoto. *J. Polym. Sci. Part A-1* **7**, 569 (1969).
236. A.K. Gupta, S.K.Rana, B.L. Deopura. *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 719 (1992).
237. D.F. Shriver, M.A. Drezdon. "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds" Ed. John Wiley & Sons. (1986).
238. H. Herlinger, M. Hoffmann y col. "Methoden der Organischen Chemie. Band XIV/2 Makromolekulare Stoffe" Houben-Weyl, Springer-Verlag (1963) pág. 542.
239. C.A. Kingsbury. D.L. Durham, R. Hutton. *J. Org. Chem.* **43**, 4696 (1978).
240. G. Dittus. H. Kröper, H. Meerwein "Methoden der Organischen Chemie Band VI/3 Sauerstoffverbindungen I." Houben-Weyl, Ed. Springer-Verlag (1965) a) pág. 425, b) pág. 81.

Bibliografia

- 241. R.C. Fuson, H.O. House. *J. Am. Chem. Soc.* **75**,1325 (1953).
- 242. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney. "VOGEL's Textbook of Quantitative Chemical Analysis" Ed. Longman Scientific & Technical. (1989).
- 243. G. Brauer " *Química inorgánica preparativa*" Ed. Reverte (1958) pág.649
- 244. D.F. Fritz, A. Sahil, H-P. Keller, E. Kováts. *Anal. Chem.* **51**, 7 (1979).
- 245. F.A. Carey, R.J. Sundberg. "Advanced Organic Chemistry" Ed. Plenum Press (1983).
- 246. L-H. Lee, J.W. Pankey, J.P. Heeschen. *J. Polym. Sci. Part A* **3**, 2955 (1965).
- 247. L.M. Jackman, S. Sternhell. "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry" Ed. Pergamon Press (1978).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL FENILGLICIDILETER CON EL SISTEMA AIP/ ZnCl_2
Joan Carles Ronda Bargalló
DL: T-1569-2009/ISBN: 978-84-692-4528-6